



UFSM

Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE BORO EM AMOSTRAS DE CARBETO DE
SILÍCIO UTILIZANDO PIROIDRÓLISE E ICP-OES**

Cristiano Cabral Müller

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**DETERMINAÇÃO DE BORO EM AMOSTRAS DE CARBETO DE
SILÍCIO UTILIZANDO PIRODRÓLISE E ICP-OES**

por

Cristiano Cabral Müller

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria
(RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em
Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2012

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE BORO EM AMOSTRAS DE CARBETO DE SILÍCIO
UTILIZANDO PIRODRÓLISE E ICP OES**

Elaborada por

Cristiano Cabral Müller

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Edson Irineu Müller – Orientador (UFSM-RS)

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (FURG - RS)

Prof. Dr. Paola de Azevedo Mello (UNIPAMPA/BAGÉ - RS)

Este trabalho é dedicado a minha família, em especial aos meus pais Osmar e Sônia, pelo exemplo de moral e pelo apoio nos momentos mais difíceis, aos meus irmãos Juliano, Everton, Daniele, Matheus, Débora e Ana Luiza e a minha namorada Tielle pela compreensão, estímulo e carinho em todas as horas.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade da execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Irineu Müller pelo exemplo de profissionalismo, dedicação, pela sua orientação e apoio durante o mestrado, além dos valiosos ensinamentos para o desenvolvimento deste trabalho e pelas oportunidades concedidas para meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores pelas valiosas sugestões, pelo exemplo de profissionalismo, dedicação, e pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler pelo exemplo de profissionalismo e dedicação, pelos ensinamentos, e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz pelo exemplo de profissionalismo e dedicação, e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof. Dra. Paola de Azevedo Mello pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Aos amigos do Setor de Química Industrial e Ambiental pela amizade, incentivo e companheirismo em todos os momentos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, pela disposição demonstrada durante a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	<i>vi</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>viii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xiii</i>
RESUMO.....	<i>xiv</i>
ABSTRACT.....	<i>xv</i>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Materiais avançados.....	3
2.1.1 Cerâmicas avançadas.....	4
2.1.1.1 Carbetos de silício.....	5
2.2 Boro – aspectos gerais.....	7
2.3 Boro em SiC como dopante e como impureza.....	8
2.4 Métodos de preparo de amostra para determinação de boro em amostras de difícil decomposição.....	8
2.4.1 Piroidrólise.....	9
2.4.2 Métodos de preparo de amostras utilizados para a decomposição de cerâmicas.....	16
2.4.2.1 Fusão.....	16
2.4.2.2 Digestão.....	18
2.5 Piroidrólise como método de preparo de amostras para a determinação de boro.....	20
2.6 Métodos analíticos para determinação de boro.....	22
2.6.1 Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Instrumentação.....	27
3.2 Sistema de Piroidrólise.....	29
3.3 Reagentes e Amostras.....	30

3.4	Preparo das Amostras.....	31
3.5	Procedimento Desenvolvido para Determinação de Boro em SiC após a Utilização da Piroidrólise como Método Preparo de Amostras.....	31
3.6	Parâmetros Avaliados no Sistema de Piroidrólise.....	32
3.6.1	Avaliação de Massa de Amostra e Utilização V_2O_5 como Acelerador.....	33
3.6.1	Avaliação de Outros Aceleradores.....	33
3.6.2	Avaliação da Temperatura.....	33
3.6.3	Avaliação da Vazão de Ar e Água.....	33
3.6.4	Avaliação do Tempo.....	34
3.7	Avaliação da Temperatura no Interior do Tubo Reator.....	34
3.8	Preparo das Amostras Utilizando o Método de Fusão.....	34
3.9	Preparo das Amostras Utilizando digestão ácida em sistema pressurizado.....	35
3.10	Verificação da exatidão do procedimento proposto para a Determinação de Boro em amostras de SiC.....	35
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
4.1	Sistema de Piroidrólise.....	36
4.2	Temperatura no interior do tubo reator.....	38
4.3	Otimização do Sistema de Piroidrólise.....	40
4.3.1	Avaliação da temperatura.....	41
4.3.2	Avaliação da vazão do ar.....	42
4.3.3	Avaliação da vazão de água.....	43
4.3.4	Avaliação da massa de amostra e a utilização de V_2O_5 como acelerador.....	44
4.3.5	Avaliação do tempo de piroidrólise.....	46
4.3.6	Avaliação de WO_3 e SiO_2 como aceleradores para a volatilização de boro.....	47
4.4	Interferências.....	48
4.4.1	Interferências espectrais causadas por tungstênio.....	49
4.4.2	Aspecto das soluções obtidas utilizando V_2O_5	51
4.5	Utilização do método de digestão ácida e fusão alcalina como métodos de preparo de amostras para determinação de boro em SiC.....	52

4.6	Resultados obtidos para as determinações boro por ICP OES utilizando piroidrólise como método de preparo de amostras.....	53
5	CONCLUSÕES.....	56
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Sistema de piroidrólise utilizado por Whitehead e Thomas para o preparo de amostras geológicas para determinação de flúor. Na figura estão enumeradas as partes do sistema: a) borbulhador de PTFE, b) frasco coletor graduado, c) tubo de sílica (15 mm d.i.), d) conector garra, e) conector de PTFE e soquete comum, f) tubo de sílica, g) barquinha de alumina, h) forno aquecido a 1230 °C, i) bobina de aquecimento (400 W), j) abertura para o tubo de resíduos, l) conector de PTFE, m) nebulizador, n) tubo de entrada do nebulizador (0,6 mm d.i.), o) tubo de silicone, p) água deionizada, q) fluxômetro, r) manômetro, s) compressor de ar. Adaptado de Whitehead e Thomas..... 14
- Figura 2** Sistema de piroidrólise utilizado por Sawant e colaboradores para o preparo de amostras de resíduos radioativos líquidos. Na figura estão demonstradas as partes do sistema: a) peça de ligação de entrada de gás, tubo exterior, tubo de reação e do condensador, b) condensador, c) frasco de polipropileno, d) entrada para Ar/O₂ saturado com vapor de água, e) tubo exterior, f) frita de quartzo, g) para-partículas, h) tubo de reação, i) puxador de ebonite, j) barqueta contendo a amostra, l) forno..... 15
- Figura 3** Diagrama esquemático de um instrumento ICP OES. Onde são enumeradas as partes do espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. a) reservatório de argônio, b) frasco contendo amostra, c) bomba peristáltica, d) rádio frequência, e) conjunto nebulizador/câmara de nebulização, f) saída para o resíduo, g) plasma, h) lente colimadora, i) tubo fotomultiplicador, j) computador, l) eletrônica e microprocessadores, m) espectrômetro. Adaptado de Hill..... 18

- Figura 4** Representação de uma tocha e a bobina de indução tipicamente utilizada para a formação de um plasma de argônio. a) gás nebulizador, b) gás de resfriamento, c) gás auxiliar, d) plasma, e) bobina de indução. Adaptado de Hill..... 24
- Figura 5** Representação esquemática das montagens dos sistemas de dispersão Czerny-Turner (a) e Ebert (b), utilizados em instrumentos para ICP OES. Os sistemas de dispersão são compostos por: a) fonte de emissão, b) lente colimadora, c) tubo fotomultiplicador, d) grade de difração, e) lentes, f) grade de difração em mesa rotatória, g) lente. Adaptado de Hill..... 25
- Figura 6** Esquema de um policromador Paschen – Runge. A figura demonstra as partes do sistema de dispersão: a) grade de dispersão, b) vácuo, c) círculo de Rowland, d) fenda de entrada, e) fendas de saída, f) tubos multiplicadores, g) tocha e plasma. Adaptado de Hill..... 25
- Figura 7** Representação do sistema de piroidrólise empregado para separação do boro da matriz SiC..... 30
- Figura 8** Sistema de geração de vapor de água empregado. a) entrada de água no tubo reator, b) entrada de ar no tubo reator, c) rolha de silicone, d) capilares de cerâmica..... 37
- Figura 9** Gradiente da temperatura (°C) no interior do forno iniciando na extremidade de injeção de água (0 cm) ao longo do comprimento do tubo. A linha de cor preta demonstra a diferença de temperatura entre a temperatura mostrada pelo controlador do forno (1000 °C) e a atmosfera no interior do tubo reator ao longo do comprimento do forno..... 39
- Figura 10** Influência da vazão de ar sobre a temperatura na região com maior temperatura no interior do tubo reator (13 cm) com a temperatura mensurada pelo forno de 1050 °C. A vazão de água utilizada é representada pela cor da barra: azul – 0,25 L min⁻¹;

	vermelho – 0,50 L min ⁻¹ ; verde – 1,00 L min ⁻¹ ; lilás - L min ⁻¹ 1	40
Figura 11	Volatilização de boro utilizando 200 mg de amostra em diferentes temperaturas (750 a 1050 °C). Condições da piroidrólise: vazão de ar – 0,3 L min ⁻¹ , vazão de água – 1,0 mL min ⁻¹ , massa de amostra – 200mg, tempo – 10 minutos. (n=3).....	41
Figura 12	Avaliação da vazão de ar no processo de piroidrólise utilizando vazões de 0,1 a 1,0 L min ⁻¹ . Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C vazão de água – 1,0 mL min ⁻¹ , massa de amostra – 200mg, tempo – 10 minutos. (n=3).....	43
Figura 13	Avaliação da vazão de água no processo de piroidrólise utilizando vazões de 0,25 a 1,50 mL min ⁻¹ . Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min ⁻¹ , massa de amostra – 200 mg, tempo – 10 minutos. (n=3).....	44
Figura 14	Comparação entre razões de massa de acelerador e massa de amostra. As massas de amostra estão apresentadas pelas cores das colunas. Colunas azuis – 50 mg; colunas vermelhas - 100 mg; colunas verdes - 200 mg. As massas de V ₂ O ₅ estão representada no eixo inferior acelerador. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min ⁻¹ , vazão de água: 1,5 mL min ⁻¹ , tempo – 10 minutos (n=3).....	45
Figura 15	Avaliação da separação de boro da matriz de SiC utilizando condições otimizadas em diferentes tempos de piroidrólise. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min ⁻¹ , vazão de água – 1,5 mL min ⁻¹ , massa de amostra – 200 mg, massa de V ₂ O ₅ – 200 mg. (n=3).....	46
Figura 16	Comparação dos resultados obtidos utilizando diferentes tipos de aceleradores para 200 mg de amostra e 200 mg de acelerador. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min ⁻¹ , vazão de água – 1,5 mL min ⁻¹ , massa	

	de amostra – 200mg, massa de V_2O_5 – 200mg, tempo – 15 minutos (n=3).....	47
Figura 17	Faixa espectral de 249,646 a 249,696 nm demonstrando a interferência espectral na linha de emissão de boro em 249,676 nm.....	49
Figura 18	Frascos de polipropileno contendo as soluções dos testes realizados utilizando diferentes massas de V_2O_5 . Para estes testes foram utilizadas massas de 0 mg (1), 50 mg (2), 100 mg (3), 200 mg (4), 400 mg (5) e 800 mg (6) de V_2O_5	51
Figura 19	Soluções resultantes da dissolução da massa fundida de SiC com Na_2CO_3 após 1,5 hora a 900 °C. O frasco enumerado 1 é o resultado de uma solução de um branco contendo 3 g de Na_2CO_3 . Os demais frascos enumerados como 2, 3 e 4 são soluções resultantes da fusão de 300 mg de amostra mais 3 g de fundente...	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condições utilizadas para testes iniciais na determinação de Boro utilizando por ICP OES.....	28
Tabela 2	Condições utilizadas para otimização do sistema de piroidrólise.....	32
Tabela 3	Tabela demonstrando todos os parâmetros otimizados avaliados e as condições ótimas para a sistema de piroidrólise para a separação de boro da matriz de SiC.....	48
Tabela 4	Resultados obtidos para a determinação de boro em soluções contendo $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de B e concentrações entre 0 e 50mg.L^{-1} de W e V.....	50
Tabela 5	Resultados obtidos para a determinação de boro em diferentes linhas de emissão do boro após a decomposição de SiC utilizando a piroidrólise.....	54
Tabela 6	Limites de detecção para cada comprimento de onda utilizado.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SiC, carbeto de silício, do inglês *silicon carbide*

ETV – ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplada com vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LA – ICP – MS, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser, do inglês *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*

SS – GF AAS, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*

ETV, vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization*

ICP OES, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplados do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

XRD, difração de raio X, do inglês *X ray diffraction*

RMN, ressonância magnética nuclear, do inglês *ressonance magnetic nuclear*

K, constante de equilíbrio químico

ΔG , variação de energia livre de Gibbs

ΔS , variação de entropia

PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *polytetrafluoroethylene*

FAAS, espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

CCD, dispositivo de carga acoplada, do inglês *coupled charge device*

CID, dispositivo de injeção de carga, *charge injection device*

PMT, tubo fotomultiplicador, *photomultiplier tube*

LOD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*

LOQ, limite de quantificação, do inglês *limit of quantification*.

GFAAS, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

TFM, PTFE modificado

RSD, desvio padrão relativo do inglês *relative standard desvie*

RESUMO

Neste trabalho é proposto um procedimento para determinação de boro em amostras de carbeto de silício por piroidrólise e detecção por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. As amostras de carbeto de silício também foram decompostas utilizando decomposição por via úmida em sistema fechado com radiação micro-ondas e por fusão alcalina. Contudo, nas condições utilizadas não foi possível a completa solubilização das amostras quando tais métodos de preparo de amostra foram empregados. Com relação ao procedimento de piroidrólise proposto, inicialmente, investigaram-se algumas variáveis importantes tais como: temperatura do forno, vazão de ar e água, massa de amostra, tempo de piroidrólise e utilização de acelerador. Massas de amostra de 200 mg junto a 200 mg de pentóxido de vanádio, tempo de reação de 15 minutos e temperatura de 1050 °C foram algumas das condições otimizadas e utilizadas para as subseqüentes determinações de boro nas amostras de carbeto de silício. Verificou-se que a interferência espectral causada por W não permitiu a utilização da linha de emissão de 249,676 nm para determinação de B. A solução absorvedora utilizada foi água com resistividade igual ou maior a 18,2 MΩ.cm e somente as linhas de emissão de 249,772; 208,889 e 182,639 nm puderam ser utilizadas na determinação de boro. A exatidão do procedimento proposto foi verificada mediante a análise do material de referência certificado de carbeto de silício (BAM S003) obtendo-se uma concordância superior a 96%, para todas as linhas de emissão utilizadas. Coeficientes de variação inferiores a 10% foram obtidos para as análises em triplicata das diferentes amostras de carbeto de silício. Limites de detecção de 0,20; 0,90 e 2,0 µg g⁻¹ foram obtidos nas linhas de emissão de 249,772; 208,889 e 182,639 nm, respectivamente, utilizando-se 200 mg de amostra e volume final do extrato da solução absorvedora de 30 mL.

ABSTRACT

In this work a procedure for boron determination in samples of silicon carbide by pyrohydrolysis and detection by inductively coupled plasma optical emission spectrometry was developed. The silicon carbide samples were also decomposed by microwave assisted wet digestion in closed vessels and alkaline fusion. However, complete digestion was not observed under the conditions used for wet digestion and for fusion. Regarding the proposed pyrohydrolysis procedure important variables were initially investigated such as: oven temperature, air and water flow rate, sample mass, reaction time and use of accelerator. Spectral interference promoted by tungsten was observed during the studies and the selection of suitable emission lines for B determinations should be carried out. Sample mass of 200 mg, use of 200 mg of vanadium pentoxide (accelerator), reaction time of 15 minutes and a temperature of 1050 ° C were some of the optimized conditions which were used for subsequent samples analysis. It was found that the spectral interference caused by W did not allow the use of the main emission line to determine B. The absorbing solution used was distilled water and only the emission lines of 249.772, 208.889 and 182.639 nm could be used for the determination of boron. The accuracy of the proposed procedure was checked using certified reference material of silicon carbide (BAM S003) and agreement better than 96% were obtained using the three emission lines for boron. Coefficients of variation lower than 10% were obtained for the analysis (triplicate) of different samples of silicon carbide. Detection limits of 0.20, 0.90 and 2.0 mg⁻¹ g were obtained for the emission lines of 249.772, 208.889 and 182.639 nm, respectively, using 200 mg of sample and a final volume of the absorbing solution equal to 30 mL.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, o desenvolvimento de novos materiais, como as cerâmicas avançadas, tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias nos mais diversos segmentos, devido as suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas especiais.¹ Contudo, tais propriedades são dependentes da concentração de elementos a nível de traço presentes nestes.² Além disso, algumas espécies possuem maior influência sobre as propriedades destes materiais, como é o caso do boro presente no carbetto de silício (SiC), que leva a drásticas mudanças em suas propriedades elétricas.³

Em química analítica um grande esforço tem sido realizado na determinação de elementos traço em amostras de cerâmicas avançadas.^{4,5} Sendo que a determinação de elementos traço nestas amostras tem sido realizada por meio de metodologias que utilizam e outras que não utilizam uma etapa de preparo de amostras. Para metodologias onde o preparo de amostras não é utilizado as principais técnicas empregadas são a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado junto a vaporização eletrotérmica (ETV-ICP OES),^{6,7} espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação com laser (LA-ICP-MS),⁸ e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando amostragem de sólidos (SS-GFAAS).^{7,9} Contudo, estas técnicas enfrentam limitações, principalmente no que diz respeito à calibração utilizando soluções com concentração crescente com valor conhecido.¹⁰

¹ Wessel (2004) 65-66.

² Broekaert, et al., *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **332** (1989) 825-838.

³ Demichelis, et al., *Journal of Applied Physics*, **72** (1992) 1327-1333.

⁴ Pilger, et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **351** (1995) 110-116.

⁵ Mann, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** (1997) 975-979.

⁶ Amberger, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25** (2010) 1308-1315.

⁷ Barth, et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **62** (2007) 924-932.

⁸ Becker, et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **355** (1996) 626-632.

⁹ de Mattos, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **23** (2008) 931-937.

¹⁰ Florian, et al., *Microchimica Acta*, **156** (2006) 89-93.

A decomposição de amostras de cerâmicas avançadas como SiC, com misturas ácidas e aquecimento por micro-ondas, tem sido proposta na literatura, porém tem demonstrado ser extremamente morosa, levando a procedimentos de preparo de amostra com longa duração, mesmo com a utilização de sistema fechado e misturas de ácidos concentrados (HF, HNO₃ e H₂SO₄).^{5,11,12} Além disso, há possibilidade de perda de boro, mesmo em sistema fechado, pela formação de espécies voláteis devido a utilização de ácido fluorídrico.¹³ Alguns trabalhos tem utilizado a fusão para a determinação de boro em amostras de carbetto de silício¹⁴ e outras cerâmicas avançadas.¹⁵ Entretanto, limitações são observadas principalmente no que diz respeito a grande concentração de elementos facilmente ionizáveis nos extratos resultantes da fusão.^{16,17}

Por sua vez, a piroidrólise promove a separação do boro da matriz na forma de ácido bórico.¹⁸ Desta forma, todo o boro presente na amostra é separado da matriz e recolhido em uma solução absorvedora adequada, a qual, no caso do boro pode ser somente água. Sob este aspecto a utilização de água permite a obtenção de menores limites de detecção e minimiza os problemas no que diz respeito à introdução de soluções com alto conteúdo salino no interior do plasma.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de boro em SiC utilizando a piroidrólise como método de preparo de amostra e determinação utilizando a técnica de ICP OES.

⁵ Mann, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** (1997) 975-979.

¹¹ Docekal, et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **342** (1992) 113-117.

¹² Tanimoto, et al., *Bunseki Kagaku*, **45** (1996) 357-361.

¹³ Zarcinas, et al., *Analyst*, **112** (1987) 1107-1112.

¹⁴ Watanabe, et al., *Bunseki Kagaku*, **56** (2007) 891-893.

¹⁵ Merten, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999) 1093-1098.

¹⁶ Romero, et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **52** (1997) 495-502.

¹⁷ Maestre, et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **57** (2002) 1753-1770.

¹⁸ Morgan, *Analyst*, **89** (1964) 621-623.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos relacionados aos materiais avançados, enfatizando os cerâmicos. Após esta breve abordagem, a descrição do SiC como material avançado é relatada, bem como suas propriedades físicas e químicas e o efeito das impurezas nas propriedades do SiC. Os conceitos básicos sobre a pirolólise são apresentados, bem como sua aplicação no preparo de amostras orgânicas e inorgânicas. Também são discutidos outros métodos utilizados no preparo para amostras com alta resistência térmica e química. Por fim, são relatadas técnicas utilizadas para a determinação de boro.

2.1 Materiais avançados

Materiais como as cerâmicas avançadas, compósitos poliméricos, compósitos cerâmicos reforçados por fibras contínuas, compostos intermetálicos, compósitos de matriz metálica, “chips” cerâmicos produzidos por calcinação a baixa temperatura, materiais funcionalmente graduados, ligas metálicas e alguns metais de alta pureza são a base das novas tecnologias e classificados como materiais avançados.¹ Estes materiais apresentam propriedades superiores as apresentadas por materiais metálicos como aço e alumínio.¹⁹

O desenvolvimento destes materiais sofisticados proporcionou a criação e o desenvolvimento de próteses artificiais para os sistemas esquelético e muscular humano, sendo que a alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2) são algumas das principais matérias-primas para fabricação de tais.²⁰ Estes materiais não apresentam toxicidade para tecidos e sangue tendo assim grande aplicabilidade para a sua utilização como

¹ Wessel (2004) 65-68.

¹⁹ Office of Technology Assessment (OTA E-351), **22** (1988) 3526-3527.

²⁰ Hench, *Journal of the American Ceramic Society*, **74** (1991) 1487-1510.

biocerâmicas.²¹ Além destas tecnologias, o desenvolvimento destes materiais possibilitou, também, a melhora das tecnologias já existentes como a aeroespacial, aeronáutica e eletrônica, sendo que as cerâmicas avançadas possuem grande aplicação na produção de materiais eletrônicos, além de sua utilização como material refratário.¹

Contudo, a produção destes materiais vai muito além da simples síntese sendo que o desenvolvimento de novos materiais e seus produtos só é bem sucedido quando informações analíticas sobre a composição elementar e estrutural são disponíveis para os produtos básicos em qualquer estágio da produção e dos produtos finais.^{22,23}

2.1.1 Cerâmicas avançadas

Cerâmicas avançadas são um grupo de materiais com propriedades aplicadas, principalmente, na indústria eletrônica, aeroespacial e automotiva. Exemplos de materiais cerâmicos avançados são carbeto de silício (SiC), nitreto de silício (Si₃N₄), zircônia endurecida (ZrO₂), zircônia endurecida por alumina (ZTA), nitreto de alumínio (AlN₃), niobato de magnésio e chumbo (PMN), titanato de chumbo e lantânio (PLT) e supercondutores de alta temperatura. As cerâmicas avançadas podem ser divididas em estruturais e eletrônicas dependendo da sua aplicação. Cerâmicas que possuem propriedades magnéticas e ópticas são classificadas como eletrônicas, enquanto que as cerâmicas com propriedades mecânicas são classificadas como estruturais. Entre as cerâmicas avançadas os carbetos e nitretos covalentes se destacam por possuírem alto desempenho em suas aplicações. O SiC possui aplicações tanto como cerâmica eletrônica quanto estrutural, possuindo desta forma aplicação em diversas áreas.²⁴

¹ Wessel (2004) 1,65,89,129,149,165,217,271,321,465.

²¹ Dubok, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39** (2000) 381-394.

²² Broekaert, et al., *Mikrochimica Acta*, **2** (1990) 173-188.

²³ Ziegler, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **333** (1989) 360-372.

²⁴ Schwartz (2002) 126-129,700-703.

2.1.1.1 Carbetto de silício

O carbetto de silício (SiC), também conhecido como carborundum ou moissanite, é uma cerâmica não-óxida que pode ser encontrada naturalmente na crosta terrestre ou no espaço sideral.^{25,26,27}

O SiC possui uma estrutura formada por átomos de carbono e silício, ambos, com hibridização sp^3 e ligações covalentes.²⁸ Esta cerâmica, quanto a sua estrutura cristalina encontra-se nas formas β e em um grande número de estruturas nomeadas genericamente como α que, por sua vez, se encontram em uma série de formas hexagonais e romboédricas. A estrutura β -SiC, com forma cúbica de face centrada, é obtida quando a síntese do SiC ocorre a baixo de 2100 °C.²⁹ O polimorfismo do α -SiC é chamado de politipismo, também classificado pela sua estrutura, onde o número de polítipos do α -SiC conhecidos são de aproximadamente 250.²⁹ Contudo, na natureza o SiC é apenas encontrado sob as formas de 2 politipos: 6H-SiC e 15R-SiC.²⁵ As diferentes espécies da forma α -SiC possuem diferentes propriedades ópticas, magnéticas e térmicas devido a diferença entre a suas estruturas cristalinas.^{30,31} O estudo da caracterização dos diferentes politipos da forma α -SiC são realizados utilizando técnicas como a difração de raio X (XRD) e ressonância magnética nuclear (NMR).^{30,32}

Além disso, a presença de diferentes elementos na composição do SiC pode levar a mudanças nas propriedades estruturais, alterando as propriedades físicas³³ e induzindo a formação de certos polítipos, quando presentes durante a síntese.³⁴ A presença destas espécies pode ser resultante da dopagem, que possui a finalidade da introdução de espécies aceptoras e/ou receptoras de elétrons a fim de modificar propriedades eletrônicas. Por outro lado, estas espécies podem ser introduzidas na forma de impurezas durante o processo de produção ou serem oriundas dos

²⁵ Shiryayev, et al., *Lithos*, **122** (2011) 152-164.

²⁶ Clayton, et al., *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **42** (2004) 39-78.

²⁷ Hoppe, et al., *Astrophysical Journal Letters*, **745** (2012).

²⁸ Pierson (1996) 121-122.

²⁹ Griffith.Lb, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27** (1966) 257-266.

³⁰ Hartman, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **109** (1987) 6059-6067.

³¹ Zywietz, et al., *Physical Review B*, **54** (1996) 1791-1798.

³² Peplinski, et al., *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, **30** (2009) 61-66.

³³ Schwier, et al., *Pure and Applied Chemistry*, **69** (1997) 1305-1316.

³⁴ Bocker, et al., *Powder Metallurgy International*, **11** (1979) 83-85.

reagentes utilizados para a síntese. Um exemplo é a possibilidade de abrasão e a contaminação do SiC por constituintes do material utilizado para a moagem.²²

O SiC possui propriedades como dureza e rigidez elevadas, além de possuir um baixo coeficiente térmico de expansão mesmo em elevadas temperaturas (>1500 °C), desta forma tornando-se um material com propriedades mecânicas requeridas na indústria de abrasivos e peças mecânicas, utilizadas nos mais diversos segmentos.²⁴ Além disso, o SiC possui uma grande energia de gap (~3,3 eV), alta velocidade de saturação eletrônica ($2,7 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$) e alta condutividade térmica ($3 - 5 \text{ W cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), possibilitando a sua utilização no estudo e produção de dispositivos de alta potência e alta frequência. Estas propriedades eletrônicas são muito apreciáveis em altas temperaturas (> 600 °C), onde o Si perde suas propriedades.³⁷ Apesar das potencialidades do SiC na produção de dispositivos de alta potência e alta frequência serem conhecidas desde a década de 50 do século XX, o conhecimento para a produção deste material com alta qualidade industrial apenas foi obtido no início deste século.³⁵

Estudos demonstram a estabilidade do SiC à corrosão em ambiente contendo oxigênio e vapor de água em temperaturas superiores a 1000 °C. Opila e colaboradores tem demonstrado que a oxidação do SiC a elevadas temperaturas (> 1000 °C) é controlada pela camada de óxido de silício formada na superfície do retículo cristalino, que é volatilizado como hidróxido, com velocidade menor que a oxidação do C pelo oxigênio, a alta temperatura.³⁶

A soma de suas propriedades apreciáveis juntamente com a sua estabilidade química e térmica, tornam o SiC um material com inúmeras aplicações. Contudo devido a esta estabilidade, este material possui grandes dificuldades para ser analisado, principalmente no que se diz respeito a determinação de elementos traço contidos como impurezas.

²⁴ Schwartz, (2002) 700-703.

³⁵ Madar, *Nature*, **430** (2004) 974-975.

³⁶ Opila, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** (2003) 1238-1248.

2.2 Boro – aspectos gerais

O boro é um elemento classificado como um não-metal que possui semelhança com carbono e silício. Porém, diferentemente destes elementos que possuem 4 elétrons de valência, o boro possui 3. O boro possui uma configuração eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^1$, sendo que este sofre hibridização para a formação de 3 ligações. Pelo fato do boro possuir um orbital vazio quando este faz três ligações ele possui uma deficiência eletrônica, sendo ele desta forma um receptor de elétrons, ou um ácido de Lewis. O boro possui massa ponderável de 10,811 u.m.a e 2 isótopos estáveis 10 e 11.¹⁷ Ocorre na crosta terrestre na concentração média de $9 \mu\text{g g}^{-1}$ e suas reservas para extração são raras no mundo, sendo que os maiores produtores de compostos de boro são os EUA e a Turquia.³⁷ O boro pode ser obtido na forma pura pela redução do óxido de boro por magnésio metálico. O processo para obtenção de boro elementar pode ser realizado com a utilização de outros metais como Li, Na, K, Be, Ca, Al e Fe, contudo, o produto final possui características inferiores ao obtido pela redução com Mg.³⁸

A química do boro é muito ampla, sendo que seus compostos podem ser divididos em boretos, boranos, carboranos, metalocarboranos, e compostos de boro com oxigênio, nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio, enxofre, selênio e telúrio, sendo que estes compostos são utilizados nas mais diversas áreas, pois o boro possui propriedades distintas dos demais.³⁸

Em química analítica, o boro é um dos elementos mais difíceis de serem quantificados. Na grande maioria das técnicas utilizadas para a determinação de boro, este deve estar na forma de ácido bórico (H_3BO_3) que é altamente solúvel em solução aquosa. A grande dificuldade no que diz respeito a determinação de boro, esta relacionada a formação de espécies refratárias, como óxidos, carbetos e nitretos.³⁸

³⁷ Greenwood, et al., (1997) 139-144.

³⁸ Welz, et al., (2007) 398-399.

2.3 Boro em SiC como dopante e como impureza

Impurezas presentes em SiC e outras cerâmicas afetam as propriedades destes materiais, mesmo em baixos níveis de concentração.³⁹ Desta forma, a determinação de impurezas nestes materiais é essencial para sua caracterização.² Além disso, a determinação de impurezas em materiais básicos de SiC e outras cerâmicas leva a otimização dos processos utilizados na produção destes, desta forma, controlando a introdução de impurezas durante esta etapa.²

Algumas características do SiC podem mudar quando esta cerâmica é dopada com boro ou, então, quando esta espécie está presente como impureza. A presença de boro na estrutura do SiC provoca a diminuição da energia de gap quando este é comparado ao SiC não dopado. A energia requerida para promover um elétron para banda de condução no SiC não dopado é de 2,0 eV enquanto para a promoção de um elétron para banda de condução no SiC dopado com boro é de 1,7 eV. Esta diminuição da energia de gap do SiC dopado com boro leva a uma mudança drástica na condutividade elétrica do SiC dopado. Enquanto o material não dopado possui uma condutividade elétrica menor que $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a condutividade elétrica do SiC dopado com boro é maior que $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.³ Contudo, este aumento de 1 milhão de vezes na condutividade elétrica e a diminuição da energia de gap para 1,7 eV podem diminuir o desempenho deste material para algumas aplicações, como é o caso da produção de dispositivos fotocondutivos.⁴⁰

2.4 Métodos de preparo de amostra para determinação de boro em sólidos inorgânicos

As determinações de elementos traço em amostras inorgânicas utilizando técnicas analíticas requer, na maioria dos casos, que as amostras estejam na forma de uma solução aquosa. A utilização de amostras na forma aquosa possibilita maior

² Broekaert, et al., *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **332** (1989) 825-838.

³ Demichelis, et al., *Journal of Applied Physics*, **72** (1992) 1327-1333.

³⁹ Wang, et al., *Analytica Chimica Acta*, **577** (2006) 288-294.

⁴⁰ Sheng, et al., *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **46** (1997) 147-151.

facilidade em seu manuseio e a calibração instrumental pode ser realizada por soluções com concentrações conhecidas.⁴¹

Amostras de cerâmicas avançadas como SiC, AlN, Si₃N₄ e BN apresentam grandes dificuldades de solubilização devido a sua baixa reatividade química, dureza, etc.^{5,42,43} A determinação de boro nestas matrizes é uma tarefa difícil, sobretudo, devido a formação de espécies refratárias. A extração de boro tem aplicação apenas para a determinação desta espécie na forma solúvel, em amostras de solo; porém, sendo esta suscetível a erros.^{44,45,46}

Métodos de preparo de amostra como fusão alcalina,⁴⁷ digestão assistida por radiação micro-ondas⁴⁸ e digestão convencional com ácidos concentrados⁴⁹ tem sido aplicadas para a determinação de boro em diferentes tipos de amostras. Porém, a utilização de ácidos concentrados pode provocar perdas de boro por volatilização.

2.4.1 Piroidrólise

A piroidrólise consiste na reação de hidrólise sobre elevadas temperaturas (~1000 °C) de alguns compostos, sendo que esta reação ocorre entre uma fase sólida e uma fase gasosa que é composta principalmente por vapor de água⁵⁰. Esta técnica tem sido utilizada para síntese de compostos inorgânicos⁵¹, bem como para o preparo de amostras para a determinação de alguns não-metals.

Durante o Projeto Manhattan (1942 – 1945) a piroidrólise teve grande desenvolvimento na área de química analítica devido a sua utilização para a separação de halogênios de compostos inorgânicos. Warf e colaboradores⁵⁰ publicaram no ano de 1954 um artigo contendo estudos realizados durante o Projeto

⁵ Mann, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** (1997) 975-979.

⁴¹ Krug (2010) 141-143.

⁴² Kohl, et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **359** (1997) 317-325.

⁴³ Nickel, et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **363** (1999) 145-155.

⁴⁴ Berger, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **11** (1939) 540-545.

⁴⁵ Spouncer, et al., *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **23** (1992) 441-453.

⁴⁶ Gupta, *Soil Science*, **103** (1967) 424-428.

⁴⁷ Smith, et al., *Analytica Chimica Acta*, **248** (1991) 229-234.

⁴⁸ Krejčová, et al., *Food Chemistry*, **82** (2003) 303-308.

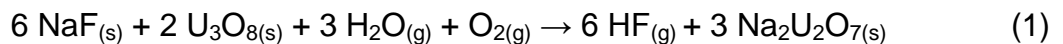
⁴⁹ Hunt, et al., *Journal of the American Dietetic Association*, **101** (2001) 1058-1060.

⁵⁰ Warf, et al., *Analytical Chemistry*, **26** (1954) 342-346.

⁵¹ Mikhaleva, et al., *Glass Physics and Chemistry*, **35** (2009) 81-86.

Manhattan, utilizando a piroidrólise como método de preparo de amostras para posterior determinação de halogênios. Durante estes estudos, Warf verificou que a hidrólise das espécies fluoradas poderia ser dividida em 2 grupos: espécies lentamente hidrolisadas (fluoretos alcalinos e alcalinos terrosos) e rapidamente hidrolisados (demais fluoretos).

Os estudos de Warf mostraram que a hidrólise do CaF_2 foi de aproximadamente 95% após 7 horas de piroidrólise. A adição de U_3O_8 no composto hidrolisado levou a um aumento na velocidade de hidrólise, sendo que a hidrólise do CaF_2 foi realizada quantitativamente após 20 minutos utilizando o U_3O_8 como acelerador. A equação 1 demonstra a reação de hidrólise a elevada temperatura do NaF_2 utilizando U_3O_8 como acelerador.

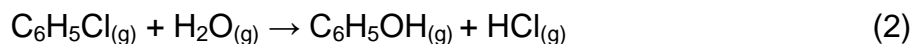


Utilizando a técnica de piroidrólise, Warf obteve precisão de aproximadamente 99,5 % quando utilizou o U_3O_8 , demonstrando a eficácia desta substância como acelerador para compostos classificados como lentamente hidrolisáveis.

Apesar do desenvolvimento da técnica de piroidrólise na década de 1940, a piroidrólise teve a sua gênese aproximadamente 90 anos antes dos estudos de Warf e colaboradores. A piroidrólise foi proposta por Fremy,⁵² em 1856, como procedimento para a hidrólise de CaF_2 , anos mais tarde, a piroidrólise foi aplicada para a química analítica, pela primeira vez, para a determinação de boro em nitreto de boro por Hempel em 1890.⁵³ Após a utilização da piroidrólise para a determinação de boro por Hempel, foram desenvolvidos estudos analíticos para a determinação de flúor em fluoreto de zircônio (ZrF_4). Nesta época, décadas de 1920 e 1930, foram desenvolvidos estudos sobre hidrólise a elevadas temperaturas de compostos orgânicos clorados e bromados. Estes estudos foram realizados para aumentar o rendimento na produção de fenol a partir da hidrólise em fase vapor do cloro-benzeno. A equação (2) demonstra a reação de hidrólise a elevada temperatura do cloro-benzeno.

⁵² Sobolev, (2001) 224-224.

⁵³ Bock, (1979) 97-98.



Nestes trabalhos o cloro-benzeno foi hidrolisado em temperaturas entre 500 e 600 °C e com a utilização de catalisadores para aumentar a velocidade da reação de hidrólise, levando assim a rendimentos entre 40 e 50 %.⁵⁴ Apesar da contribuição destes trabalhos anteriores ao de Warf para o desenvolvimento da piroidrólise, estes careciam de um conhecimento maior em relação às reações de hidrólise em elevadas temperaturas.

Domange⁵⁰ estudou as constantes de equilíbrio para reações de hidrólise em elevadas temperaturas para os metais de transição e alcalinos terrosos fluorados. Neste trabalho, as reações de hidrólise foram realizadas no interior de um tubo de platina aquecido por um forno. O composto fluorado a ser estudado foi hidrolisado no interior do tubo e sobre um fluxo de vapor de água. Este vapor de água posteriormente foi condensado e, após analisado. Durante este trabalho, publicado em 1937, Domange ordenou os compostos estudados por sua suscetibilidade em ser hidrolisado sobre elevadas temperatura. A ordem decrescente de suscetibilidade dos compostos estudados por Domange foi: CuF_2 , FeF_3 , AgF , FeF_2 , CrF_3 , ZnF_2 , NiF_2 , CoF_2 , CdF_2 , PbF_2 , MnF_2 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 . Após a II Guerra Mundial, Domange e Wohlhuter,⁵⁰ estudaram a reação de hidrólise em elevadas temperaturas para o tetrafluoreto de urânio (UF_4). Neste trabalho os autores concluem que o aumento da temperatura favorece a formação de produtos da hidrólise. A constante de equilíbrio, K , para esta reação a 250 °C é de $1,36 \times 10^{-7}$, com o aumento da temperatura para 1000 °C, a constante de equilíbrio eleva-se para 1,93. A equação 3 demonstra a hidrólise do UF_4 utilizando elevadas temperaturas.



Assim, como Domange, Koch e colaboradores desenvolveram exaustivos estudos para determinação de constantes termodinâmicas das reações de hidrólise em elevadas temperaturas, para lantanídeos triclorados (SmCl_3 , GdCl_3 , LaCl_3 , PrCl_3 ,

⁵⁰ Warf, et al., *Analytical Chemistry*, **26** (1954) 342-346.

⁵⁴ Chalkley, *Journal of the American Chemical Society*, **51** (1929) 2489-2495.

NdCl₃).^{55,56,57} e amerício triclorado (AmCl₃).⁵⁸ Nas décadas de 1970 e 1980, Weigel e Wishnevsky desenvolveram trabalhos para determinação de propriedades termodinâmicas de actinídeos tribromados (PuBr₃ e AmBr₃),⁵⁹ actinídeos triclorados (PuCl₃ e CmCl₃)⁶⁰ e lantanídeos tribromados (NdBr₃, SmBr₃, PmBr₃, PrBr₃ e GdBr₃).^{61,62,63,64}

Todos os estudos físico-químicos realizados por Domange, Koch e por Weigel e Wishnevsky levaram a uma maior compreensão destas reações dando suporte para a aplicação da piroidrólise para a análise química em nível de traço. A piroidrólise como método de preparo de amostras tem sido aplicada a amostras biológicas,⁶⁵ geológicas,⁷¹ alimentos,⁶⁶ materiais refratários,⁶⁷ dentre outros. Os elementos passíveis de serem volatilizados para posteriormente serem determinados são F, Br, Cl, I, S e B, onde estas espécies são volatilizadas na forma de seus respectivos ácidos voláteis.

Para compostos refratários onde as espécies a serem hidrolisadas estão intimamente ligadas à matriz, há necessidade da utilização de aceleradores para que estas possam ser hidrolisadas quantitativamente em curto espaço de tempo. Desta forma, a utilização de aceleradores durante a piroidrólise de amostras refratárias pode melhorar a frequência analítica do procedimento. Os óxidos WO₃, U₃O₈, Al₂O₃, Cr₂O₃, CeO₂, SiO₂, V₂O₅ e o sal Na₂W₂O₇ são recomendados como aceleradores. Porém, os compostos amplamente utilizados são os óxidos de tungstênio (WO₃) e urânio (U₃O₈).⁵³

Ponikvar e Liebman realizaram estudos termodinâmicos das reações de hidrólise de flúor na presença dos aceleradores WO₃ e U₃O₈. Neste trabalho os

⁵⁵ Koch, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **74** (1952) 2349-2351.

⁵⁶ Koch, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **75** (1953) 796-797.

⁵⁷ Koch, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **76** (1954) 1471-1474.

⁵⁸ Koch, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **76** (1954) 1470-1471.

⁵⁹ Weigel, et al., *Journal of the Less Common Metals*, **84** (1982) 147-155.

⁶⁰ Weigel, et al., *Journal of the Less Common Metals*, **56** (1977) 113-123.

⁶¹ Weigel, et al., *Journal of the Less Common Metals*, **75** (1980) 89-98.

⁶² Weigel, et al., *Journal of the Less Common Metals*, **85** (1982) 137-143.

⁶³ Wishnevsky, et al., *Journal of the Less Common Metals*, **91** (1983) 309-315.

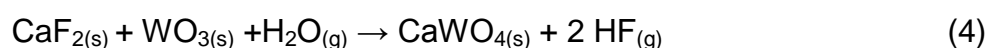
⁶⁴ Wishnevsky, et al., *Journal of the Less Common Metals*, **99** (1984) 321-329.

⁶⁵ Schnetger, et al., *Analyst*, **121** (1996) 1627-1631.

⁶⁶ Shinoda, et al., *Analytical Letters*, **45** (2012) 862-871.

⁶⁷ Itoh, et al., *The Analyst*, **127** (2002) 964-966.

autores demonstraram que a reação entre CaF_2 , WO_3 e H_2O (representada pela equação 4), possui energia livre de Gibbs (ΔG) negativa em temperaturas acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ e que, além da temperatura, outro fator que contribui para a espontaneidade desta reação é a entropia do sistema (ΔS). Neste trabalho as amostras foram submetidas a uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para a piroidrólise do flúor, para tanto, além dos aceleradores WO_3 e U_3O_8 anteriormente mencionados, foi utilizado um tubo de platina como reator do sistema de piroidrólise.⁶⁸



Os sistemas de piroidrólise empregados para o preparo de amostra são relativamente simples quando comparados com a maioria das instrumentações analíticas utilizadas para esta finalidade. Os sistemas desenvolvidos até o momento possuem poucas diferenças sendo que estes são compostos por:

- Gerador de vapor: tipicamente são utilizados frascos de vidro aquecidos por uma fonte térmica para a formação do vapor de água.⁶⁵ Contudo, pode ser adaptado um nebulizador para a introdução de aerossol no interior do tubo, sendo que a utilização do nebulizador no sistema de piroidrólise possibilita o controle da vazão de água, diferentemente dos sistemas convencionais.⁶⁹
- Gás de arraste: é utilizado para carregar o vapor até o tubo reator; além disso, a introdução deste pode ajudar na decomposição do material, como é o caso da utilização de O_2 puro para amostras orgânicas.⁷⁰
- Tubo reator: onde as reações de hidrólise em altas temperaturas ocorrem. Os tubos utilizados são produzidos geralmente de quartzo⁷¹ e platina.⁷²

⁵³ Bock, (1979) 97-98.

⁶⁵ Schnetger, et al., *Analyst*, **121** (1996) 1627-1631.

⁶⁸ Ponikvar, et al., *Structural Chemistry*, **17** (2006) 75-78.

⁶⁹ Whitehead, et al., *Analytical Chemistry*, **57** (1985) 2421-2423.

⁷⁰ Sredovic, et al., *Journal of Hazardous Materials*, **177** (2010) 445-451.

⁶⁹ Whitehead, et al., *Analytical Chemistry*, **57** (1985) 2421-2423.

⁷¹ Wang, et al., *Geostandards and Geoanalytical Research*, **34** (2010) 175-183.

⁷² Eberle, et al., *Analytical Chemistry*, **36** (1964) 1282-1285.

- Fonte de aquecimento: fonte térmica para manter a temperatura do reator constante. O aquecimento do tubo reator tem sido realizado por aquecimento com chama⁷³ e fornos eletrotérmicos.⁷⁴
- Condensador: onde o vapor de água e outras espécies hidrolisadas sobre altas temperaturas são levadas ao estado líquido pelo resfriamento.
- Frasco coletor: frascos contendo solução absorvedora (solução alcalina ou água) para a coleta adequada do analito.
- Barquetas: são utilizadas para a pesagem e introdução da amostra no interior do tubo reator, sendo estas produzidas do mesmo material do tubo ou de outro material refratário com baixo coeficiente térmico de expansão, como a alumina.

O sistema desenvolvido por Whithead e Thomas para o preparo de amostras de silicatos para a determinação de flúor e cloro é ilustrado na Figura 1. Neste trabalho os autores utilizaram um nebulizador pneumático para a introdução e controle do volume de água no interior do tubo reator.⁶⁹

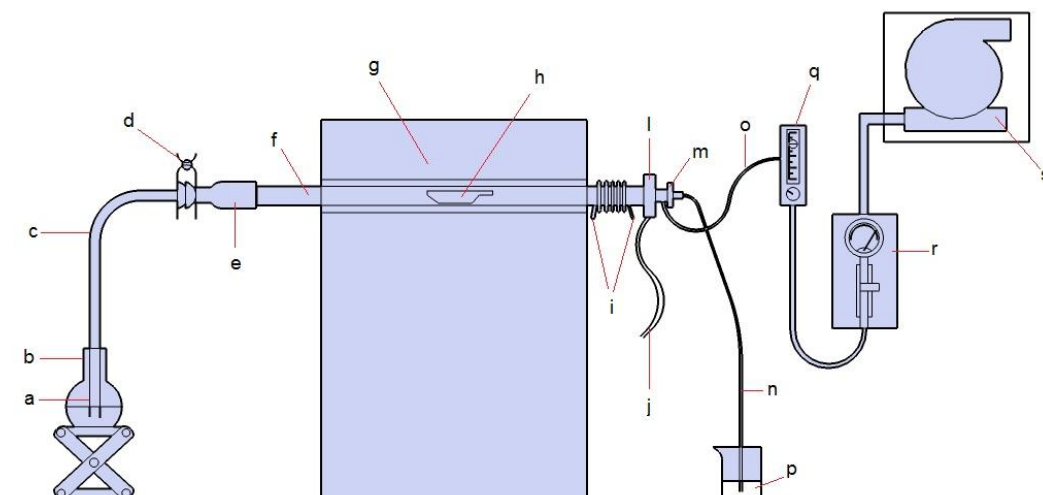


Figura 1 – Sistema de piroidrólise utilizado por Whitehead e Thomas para o preparo de amostras geológicas para determinação de flúor. Na figura estão enumeradas as partes do sistema: a) borbulhador de PTFE, b) frasco coletor graduado, c) tubo de sílica (15 mm d.i.), d) conector garra, e) conector de PTFE e soquete comum, f) tubo de sílica, g) barquinha de alumina, h) forno aquecido a 1230 °C, i) bobina

⁷³ Dressler, et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14** (2003) 334-338.

⁷⁴ Taflik, et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23** (2012) 488-495.

de aquecimento (400 W), j) abertura para o tubo de resíduos, l) conector de PTFE, m) nebulizador, n) tubo de entrada do nebulizador (0,6 mm d.i.), o) tubo de silicone, p) água deionizada, q) fluxômetro, r) manômetro, s) compressor de ar. Adaptado de Whitehead e Thomas.⁶⁹

Para a determinação de flúor e cloro em amostras de resíduos radioativos líquidos, Sawant e colaboradores⁷⁵ utilizaram como método de preparo de amostras a piroidrólise. O preparo das amostras foi realizado utilizando o sistema ilustrado na Figura 2. Este sistema possui algumas diferenças dos sistemas tipicamente utilizados principalmente por possuir um frita de quartzo e um pára-partículas para que não ocorra o arraste de partículas oriundas da matriz para o extrato resultante da piroidrólise.

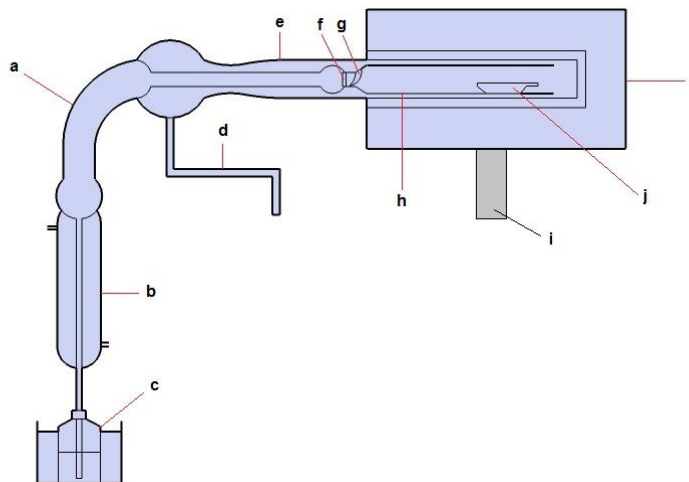


Figura 2 – Sistema de piroidrólise utilizado por Sawant e colaboradores para o preparo de amostras de resíduos radioativos líquidos. Na figura estão demonstradas as partes do sistema: a) peça de ligação de entrada de gás, tubo exterior, tubo de reação e do condensador, b) condensador, c) frasco de polipropileno, d) entrada para Ar/O₂ saturado com vapor de água, e) tubo exterior, f) frita de quartzo, g) pára-partículas, h) tubo de reação, i) puxador de ebonite, j) barqueta contendo a amostra, l) forno.

⁶⁹ Whitehead, et al., *Analytical Chemistry*, **57** (1985) 2421-2423.

⁷⁵ Sawant, et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **287** (2011) 423-426.

2.4.2 Métodos de preparo de amostras utilizados para a decomposição de cerâmicas

Os métodos de preparo de amostras empregados para materiais cerâmicos, geralmente, são a fusão alcalina e digestão. Estes métodos possuem grande potencial para a decomposição total de materiais refratários. Contudo, estas técnicas possuem como revés a utilização de grandes quantidades de reagentes, podendo levar a problemas durante a etapa de determinação, e o elevado tempo envolvido para a decomposição destes materiais.

2.4.2.1 Fusão

A fusão tem sido utilizada como método de preparo para compostos inorgânicos refratários e resistentes a ataques de agentes químicos, tais como: cimentos, aluminatos, silicatos, minérios de Ti e Zr, minerais mistos de Be, Si e Al, resíduos insolúveis de minérios de Fe, óxidos de Cr, Si e Fe e óxidos mistos de W, Si e Al.⁷⁶ Além destes materiais, compostos cerâmicas com alta estabilidade térmica e química, são decompostos utilizando esta técnica.^{14,77}

A técnica da fusão tipicamente utiliza temperaturas entre 300 e 1000 °C para a decomposição de amostras utilizando um excesso de fundente, que é geralmente 10 vezes maior que a massa da amostra. A instrumentação requerida para o desenvolvimento desta técnica, quando comparada às tecnologias atuais, é relativamente simples, sendo que cadinhos de material apropriado e uma mufla são necessários para o seu desenvolvimento. Para a decomposição dos mais diversos materiais utilizando o método da fusão são utilizados os sais: carbonato de sódio, tetraborato de lítio e pirossulfato de potássio, como fundentes.⁷⁸

A utilização de fundentes com alto teor de pureza é um requisito para determinação de espécies em baixas concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$), visto que a proporção de amostra para fundente pode variar entre 1:2 até 1:50. Desta forma, problemas sérios causados por contaminação podem ocorrer em decorrência das altas massas de fundente utilizadas para o método de fusão.⁷⁶ Dentre estes problemas estão a alta

¹⁴ Watanabe, et al., *Bunseki Kagaku*, **56** (2007) 891-893.

⁷⁶ Anderson (1998) 119-123.

⁷⁷ Papadopoulou, et al., *Analytica Chimica Acta*, **505** (2004) 173-181.

⁷⁸ Mihaljevi, et al., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **371** (2001) 1158-1160.

concentração salina na solução resultante da solubilização da massa fundida pelo método de fusão, podendo causar problemas na etapa de determinação utilizando ICP OES, como, por exemplo, o entupimento do nebulizador utilizado para a introdução da amostra.⁷⁹

Sendo assim, os maiores problemas encontrados na utilização da fusão com método de preparo de amostras estão relacionadas a valores para branco elevados e aos efeitos causados pela alta concentração de fundente na técnica de medida. Sob este aspecto, mesmo técnicas como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), que possuem elevada robustez, podem sofrer grande perda de sensibilidade decorrente da alta concentração salina, proveniente da utilização da fusão como método de preparo de amostras.⁷⁸ Além disso, a alta temperatura utilizada durante a fusão pode levar a perda de elementos, como halogênios.⁵³

Mihaljevic e colaboradores⁷⁸ determinaram B e Zr em materiais cerâmicos compostos principalmente por sílica, sendo que para o preparo das amostras foram utilizadas estratégias distintas para a determinação dos 2 analitos.

Para a determinação de Zr as amostras passaram primeiramente por uma etapa na qual 200 mg da amostra foram tratadas em um cadinho de platina com 10 mL de HF (49 %) e 1 mL HClO₄ (70 %), posteriormente o extrato resultante foi levado a uma chapa de aquecimento para evaporar os ácidos remanescentes. Na segunda etapa, o sólido resultante da primeira etapa é fundido (durante 10 minutos) junto a 2,00 g de um agente fundente (1,15 g de NaKCO₃ + 0,85 g de H₃BO₃) em uma chama propano-ar. Então logo após o resfriamento do cadinho de platina, a massa fundida foi dissolvida em 50 mL de uma mistura de HCl 5% (v/v) e HF 0,5% (v/v) que foi aquecida lentamente em banho-maria. Ao fim da dissolução, a solução contida no cadinho de platina foi transferida para um frasco de polietileno sendo este aferido à 100 mL com a mistura de ácidos utilizada anteriormente na dissolução.

Para a determinação de B, amostras de borosilicato foram submetidas a técnica de fusão com a utilização de uma mistura de Na₂CO₃ e ZnO como fundente. Para o procedimento, massas de amostras entre 0,30 e 1,00 g foram fundidas em um cadinho de Pt utilizando 2,50 g de amostra do fundente (2,00 g de Na₂CO₃ + 0,50 g de ZnO). O procedimento de preparo de amostra foi realizado em um forno

⁷⁸ Mihaljevi, et al., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **371** (2001) 1158-1160.

⁷⁹ Dean (2005) 29-29.

mufla a uma temperatura de 800 °C durante 8 horas. Ao fim do procedimento a massa fundida passou por etapas de extração com água quente e filtração, para evitar o carregamento do precipitado, sendo então aferida a 100 mL em um frasco de polietileno.

A determinação dos analitos foi feita por FAAS utilizando um espectrômetro do tipo convencional e chama de $C_2H_2-N_2O$. Para contornar os efeitos da alta concentração de Na, incorporado na solução após o procedimento de fusão, a calibração foi realizada utilizando soluções com concentrações conhecidas e crescentes de B. Sendo que junto a estas soluções foram adicionados 2,18 g de NaCl para desta forma reproduzir os efeitos da matriz também na etapa de calibração e desta forma corrigir ou minimizar o problema causado pela fusão. Para a determinação de Zr os autores utilizaram, também, a técnica de AAS e a calibração foi realizada utilizando as concentrações crescentes do analito junto a concentrações apropriadas de Na, K e B, desta forma reproduzindo os efeitos da matriz durante a calibração.

2.4.2.2 Digestão

A utilização da digestão como método de preparo de amostras para decomposição de cerâmicas e outros materiais altamente refratários possui méritos para a determinação de elementos em quantidades traço. Contudo, a digestão de materiais cerâmicos como SiC, Si_3N_4 , e outras cerâmicas óxidas e não – óxidas, pode levar a procedimentos extremamente morosos mesmo utilizando misturas de ácidos, como H_2SO_4 , HCl e HF em sistema fechado, com aquecimento convencional ou por radiação micro-ondas.⁸⁰ A utilização de HF pode ser requerida para a decomposição de compostos contendo Si, porém, isto pode levar a problemas para a determinação de boro que pode ser volatilizado na forma de BF_3 .¹³

Broekaert e colaboradores⁸⁰ determinaram impurezas em SiC e Al_2O_3 , utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP - MS) e digestão assistida por micro-ondas em sistema fechado. Para a digestão das amostras de SiC foi utilizado 250 mg de amostra junto a de 4 mL de HF concentrado, 4 mL de HNO_3 concentrado e 4 mL de H_2SO_4 concentrado. A digestão procedeu a temperatura de 250 °C e mesmo com a utilização de condições tão

¹³ Zarcinas, et al., *Analyst*, **112** (1987) 1107-1112.

⁸⁰ Broekaert, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9** (1994) 1063-1070.

drásticas a decomposição da amostra ocorreu com 12 horas de procedimento. Para a decomposição do Al_2O_3 massas entre 1 e 1000 mg foram decompostas por uma mistura 10 mL de HCl concentrado, 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 5 mL de H_2O . Para a digestão completa das amostras, o procedimento de digestão teve duração de 6 horas. Assim como para a decomposição das amostras de SiC, para as amostras de Al_2O_3 foi realizada em frascos de politetrafluoroetileno (PTFE). Durante este trabalho os autores relatam o problema causado pela alta concentração dos principais constituintes do Al_2O_3 durante a etapa de determinação utilizando ICP-MS, sendo que o problema está relacionado a abrasão e a deposição ocasionada pelos principais constituintes da matriz no cone de amostragem e no cone skimmer.

Franek e Krivan⁸¹ determinaram impurezas em amostras de SiC utilizando as técnicas de ICP AES e análise de ativação neutrônica instrumental (INAA), sendo que para a determinação da impurezas utilizando a técnica de emissão ótica foi realizada a digestão das amostras com uma mistura de 10 mL de cada um dos ácidos concentrados HNO_3 , H_2SO_4 e HF.

Os autores estudaram o comportamento dos vários analitos determinados durante a etapa de decomposição com a utilização de traçadores radioativos. Desta forma os autores avaliaram a recuperação dos analitos após o procedimento realizado para o preparo de amostras. Sendo que boro foi um dos elementos com recuperação inferior a 98%, possivelmente devido a perda por volatilização durante a decomposição.

Naka e Kurayasu⁸² determinaram quantidades traço de Al, Cr, Cu e W em amostras de SiC por ICP-MS após a decomposição das amostras utilizando digestão com 3 mL de H_2SO_4 , 5 mL de HNO_3 e 10 mL de HF. A decomposição das amostras foi realizada em sistema fechado e frascos de PTFE à temperatura de 220 °C durante 12 horas. Para evitar problemas na etapa de determinação os autores utilizaram como estratégia a evaporação dos principais constituintes da matriz (HNO_3 , HF e produtos da decomposição do SiC) após a digestão por via úmida.

A literatura demonstra que a decomposição de SiC e outros materiais cerâmicos é uma tarefa com alta dificuldade, sendo sobretudo causada pelas propriedades destes materiais. Além disso, mesmo com a utilização de condições

⁸¹ Franek, et al., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **342** (1992) 118-124.

⁸² Naka, et al., *Bunseki Kagaku*, **45** (1996) 1139-1144.

drásticas, como as mencionadas anteriormente, a decomposição completa deste material utilizando a técnica de digestão pode levar várias horas.

2.5 Piroidrólise como método de preparo de amostras para a determinação de boro

A piroidrólise tem sido empregada para a determinação de halogênios em grande parte de suas aplicações. Contudo, a piroidrólise tem demonstrado alto potencial para a sua utilização no preparo de amostras de materiais altamente refratárias para posterior determinação de boro.⁸³

Williams, Campbell e Magliocca determinaram óxido de boro em amostras de vidro utilizando a piroidrólise como método de preparo de amostras. O sistema para piroidrólise foi constituído de um tubo de platina aquecido a temperatura entre 1300 e 1350 °C por um forno de indução. A solução absorvedora utilizada foi NaOH 0,1 mol L⁻¹. A massa de amostra utilizada foi de 0,25 a 0,50 g e para a volatilização de boro das amostras foi necessária a utilização de 3,0 g de U₃O₈ e 0,1 g de Na₂SiO₃.9H₂O como acelerador. Para amostras de vidro com concentração elevada de Pb foi necessária a adição de 0,2 g de cromo-magnésia (mistura de óxidos de magnésio e cromo) que minimizou a volatilização de PbO, que causa interferências durante a determinação de boro utilizando titulação com NaOH e boro-manitol. Para avaliar a precisão e a exatidão do método foram utilizados CRMs. Os resultados obtidos por titulação das amostras de diferentes tipos de vidro utilizando o método proposto pelos autores foram comparados com os resultados obtidos utilizando o método de fusão alcalina. Sendo que os resultados obtidos utilizando os métodos de piroidrólise e fusão alcalina foram concordantes. Além disso, os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados dos CRMs.⁸⁴

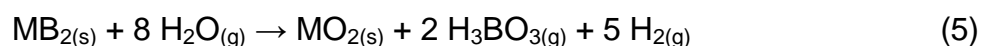
Utilizando a piroidrólise como método de preparo de amostra, Wiederkehr e Goward determinaram boro em amostras de zircônio, aço, e ligas metálicas destes materiais. O tubo reator utilizado no sistema de piroidrólise foi um tubo de níquel e a hidrólise completa do boro contido nas amostras ocorreu após 30 minutos de piroidrólise a 1300 °C. Estes materiais possuem características altamente refratárias

⁸³ Mckinley, et al., *Analytical Chemistry*, **37** (1965) 947-950.

⁸⁴ Williams, et al., *Analytical Chemistry*, **31** (1959) 1560-1563.

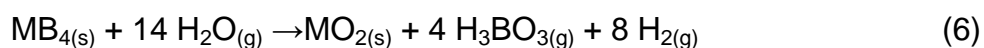
e com alta resistência a agentes químicos. Contudo, com a utilização da piroidrólise como método de preparo de amostras os autores determinaram quantidades na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$.⁸⁵

McKinley e Went utilizaram a piroidrólise para o preparo de amostras de ZrB_2 , TiB_2 , NbB_2 e TaB_2 para a determinação de boro. Neste trabalho os autores descrevem a possível reação para formação de H_3BO_3 durante a piroidrólise (equação 5), onde M pode ser Zr, Ti, Nb ou Ta.



Neste trabalho foi avaliada a recuperação de ZrB_2 durante a piroidrólise variando a temperatura entre 600 a 900 °C. Com isso foi verificado que mesmo com o uso de 900 °C, a recuperação total de boro da amostra pode levar entre 1,5 e 2 horas. Com o aumento da temperatura para 1100 °C, o tempo de piroidrólise foi de aproximadamente 1 hora.⁸³

Jeyakumar e colaboradores determinaram boro, cloro e flúor em amostras de combustíveis nucleares utilizando a piroidrólise e a cromatografia de ions. Neste trabalho, os autores sugerem a reação possível para a formação de H_3BO_3 decorrente da piroidrólise de PuB_4 e UB_4 . A reação sugerida pelos autores é demonstrada na equação 6, onde M pode ser Pu ou U.



Cálculos teóricos demonstraram que a reação de hidrólise do boro demonstrada na equação 6 é termodinamicamente favorecida a temperaturas entre 730 e 930 °C.⁸⁶

⁸³ McKinley, et al., *Analytical Chemistry*, **37** (1965) 947-950.

⁸⁵ Wiederkehr, et al., *Analytical Chemistry*, **31** (1959) 2102-2103.

⁸⁶ Jeyakumar, et al., *Talanta*, **76** (2008) 1246-1251.

2.6 Métodos analíticos para determinação de boro

A determinação de boro pode ser realizada utilizando métodos espectroscópicos, eletroquímicos, cromatográficos, sendo que em grande parte dos casos há necessidade da amostra estar na forma líquida para sua introdução na instrumentação. A determinação de elementos por ICP OES pode ser realizada através da introdução de solução líquida ou por amostragem de sólidos que é realizada por meio de vaporização eletrotérmica (ETV), a utilização desta técnica de introdução de amostras junto a de ICP OES possui a vantagem de não possuir uma etapa de preparo de amostras. Contudo, esta técnica não tem sido eficiente para a determinação de B em amostras sólidas. Outra técnica que demonstra boa sensibilidade para análise direta de sólidos é a SS-GF AAS que da mesma forma possui problemas para a determinação de B.

A técnica de ICP OES utilizando introdução de amostra de forma convencional se mostra adequada para a determinação de B quando comparada a maioria das técnicas. Para tanto a etapa de preparo de amostra não é trivial para o sucesso desta análise.

2.6.1 Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica de análise elementar que utiliza a emissão como princípio fundamental. A formação do plasma de argônio é induzida por uma bobina de radiofrequência de 27 ou 40 MHz e uma faísca gerada por uma diferença de potencial no interior da tocha. As espécies no interior do plasma são submetidas a processos colisionais extremamente energéticos que levam estas espécies a estados de maior energia (excitados), que ao retornarem para um estado de menor energia (fundamental) emitem radiação com comprimento de onda característico da transição eletrônica.^{79,87} A Figura 3 demonstra um esquema de um instrumento utilizado para a técnica de ICP OES.

⁷⁹ Dean, (2005) 58-60.

⁸⁷ Boss, et al. (1997) 2.1-2.6

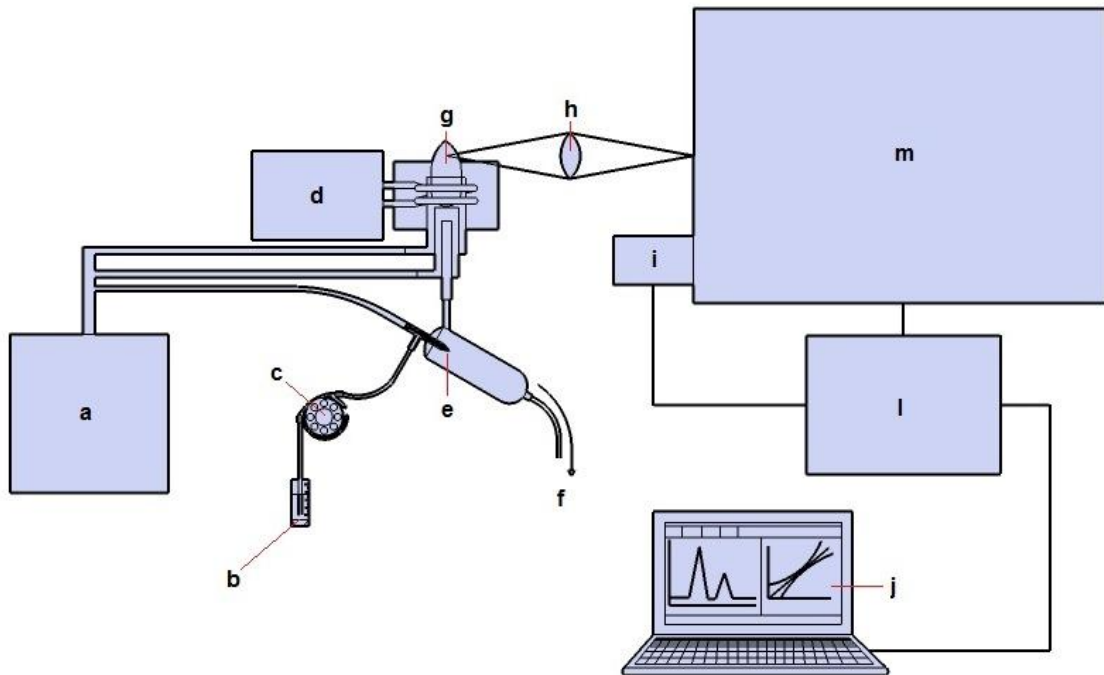


Figura 3 – Diagrama esquemático de um instrumento ICP OES. Onde são enumeradas as partes do espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. a) reservatório de argônio, b) frasco contendo amostra, c) bomba peristáltica, d) rádio frequência, e) conjunto nebulizador/câmara de nebulização, f) saída para o resíduo, g) plasma, h) lente colimadora, i) tubo fotomultiplicador, j) computador, l) eletrônica e microprocessadores, m) espectrômetro. Adaptado de Hill.⁸⁸

O plasma é formado em uma “tocha” constituída por 3 tubos concêntricos, com diferentes vazões de argônio para cada tubo. A detecção da radiação oriunda do plasma pode ser realizada utilizando a visão radial e/ou axial. A vista axial possui maior sensibilidade, visto que o caminho óptico observado no plasma é maior. A Figura 4 representa uma tocha tipicamente utilizada em ICP OES, juntamente com a bobina de indução e o plasma.⁷⁹

⁷⁹ Dean (2005) 58-60.

⁸⁸ Hill (2007) 74-74

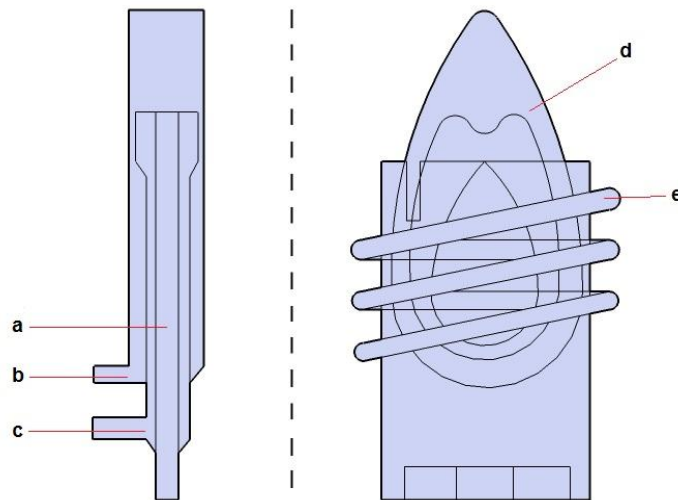


Figura 4 – Representação de uma tocha e a bobina de indução tipicamente utilizada para a formação de um plasma de argônio. a) gás nebulizador, b) gás de resfriamento, c) gás auxiliar, d) plasma, e) bobina de indução. Adaptado de Hill.⁷⁹

Espectrômetros utilizados para a dispersão e mensuração da radiação emitida no plasma podem ser sequenciais ou simultâneos. Instrumentos sequenciais geralmente fazem uso de monocromadores Czerny-Turner e Ebert; estes dois sistemas de dispersão são basicamente compostos por um conjunto de lente para colimar e direcionar a radiação até detector que para estes sistemas é um tubo fotomultiplicador (PMT). A Figura 5 mostra os monocromadores 1) Czerny-Turner e 2) Ebert. Para instrumentos simultâneos são utilizados sistemas com capacidade para a dispersão de múltiplas faixas de comprimento de onda (λ) nomeados de policromadores, onde estas faixas de λ são mensuradas por uma série de PMTs ou detectores semicondutores, ex. dispositivos de carga acoplada (CCD) e dispositivo de injeção de carga (CID). A Figura 6 mostra o esquema de um policromador com montagem Paschen-Runge.⁸⁸

⁷⁹ Dean (2005) 58-59.

⁸⁸ Hill (1999) 81-86.

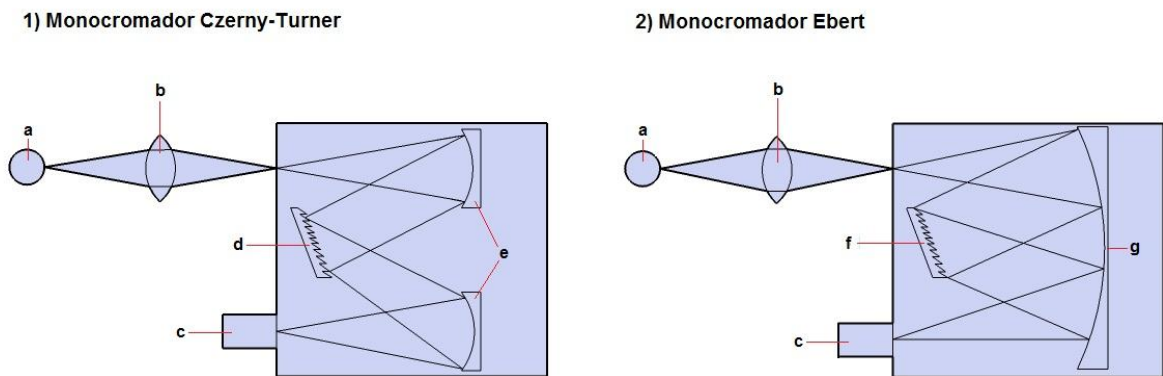


Figura 1 – Representação esquemática das montagens dos sistemas de dispersão Czerny-Turner (a) e Ebert (b), utilizados em instrumentos para ICP OES. Os sistemas de dispersão são compostos por: a) fonte de emissão, b) lente colimadora, c) tubo fotomultiplicador, d) grade de difração, e) lentes, f) grade de difração em mesa rotatória, g) lente. Adaptado de Hill.⁸⁸

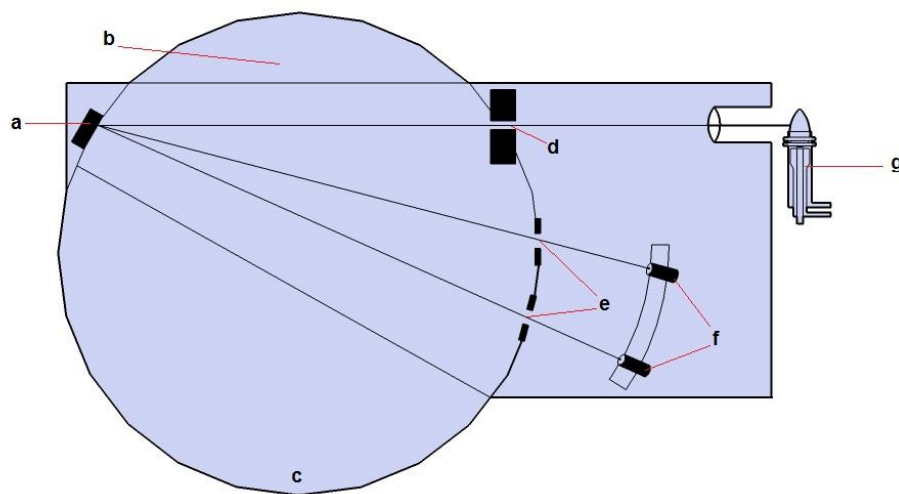


Figura 6 – Esquema de um policromador Paschen – Runge. A figura demonstra as partes do sistema de dispersão: a) grade de dispersão, b) vácuo, c) círculo de Rowland, d) fenda de entrada, e) fendas de saída, f) tubos multiplicadores, g) tocha e plasma. Adaptado de Hill.⁸⁸

A determinação de boro por ICP OES e outras técnicas utilizando plasma como elemento de excitação possui como mérito a alta sensibilidade e baixos limites

⁸⁸ Hill (1999) 81,83.

Interferências espectrais durante a determinação de boro por espécies como ferro, silício e tungstênio podem ocorrer nas linhas com maior probabilidade do processo de emissão. Além disso, a presença de Fe, Ni, Cr, Al e V podem diminuir o processo de emissão do boro. Por outro lado, a presença de Mn, Ti, Mo e altas concentrações de Na podem aumentar estes processo.⁸⁹

Para evitar erros decorrentes das interferências causadas por estas espécies algumas alternativas vêm sendo desenvolvidas. Inicialmente, foi proposta por Novozamsky a determinação de boro pela separação desta espécie na forma de metil-borato tornando possível a determinação de boro em digeridos de amostras contendo espécies que possam interferir durante as determinações.⁹²

A ETV-ICP OES tem sido utilizada para a determinação de elementos traço em SiC. Contudo a determinação de boro por ETV-ICP OES tem demonstrado problemas mesmo quando gases de reação são utilizados para minimizar a formação de carbetos. A espectrometria de emissão ótica com arco de corrente contínua (DC-arc OES) da mesma forma possui grandes problemas na quantificação de boro, sobretudo, ambas as técnicas possuem problemas para a quantificação de B em amostras sólidas, onde a calibração ainda pode ser considerada um problema.⁹⁰

⁸⁹ Novozamsky, et al., *Atomic Spectroscopy*, **9** (1988) 97-99.

⁹⁰ Matschat, et al., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **383** (2005) 1060-1074.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a instrumentação, os reagentes e as amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são apresentados o sistema para piroidrólise utilizado no preparo das amostras de carbeto de silício, os testes utilizados para a otimização deste sistema, bem como as condições utilizadas para a determinação de boro por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.

3.1 Instrumentação

Para os procedimentos de pesagem foi utilizada uma balança analítica Shimadzu (modelo AY 220, Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil) com precisão de $\pm 0,001$ g e carga máxima de 220 g. A secagem das amostras e dos reagentes foi realizada em estufa (Nova Ética[®], modelo 400/2ND, Vargem Grande Paulista, Brasil) com circulação de ar.

Para a realização do estudo da temperatura no interior do tubo reator utilizou-se um termopar do tipo K e um indicador de temperatura modelo N480I, ambos da marca (Novus produtos eletroeletrônicos LTDA, Porto Alegre, Brasil).

No preparo das amostras de SiC utilizou-se o método de piroidrólise no qual o sistema é descrito no item 3.2. O sistema de piroidrólise utilizou: uma bomba peristáltica multicanal (Ismatec[®], modelo IPC8 ISM931, Suíça); um fluxômetro (Key Instruments, modelo 2A13, Estados Unidos) com controle de vazão entre 0,1 e 1 L min⁻¹; um forno com aquecimento eletrotérmico (Sanchis Fornos Elétricos, modelo especial, Porto Alegre, Brasil); um tubo de quartzo (37,20 cm de comprimento, 1,62 cm de diâmetro interno e 1,88 cm de diâmetro externo); um condensador com serpentina adaptado formado por um tubo de vidro em espiral (35,00 cm de comprimento, 0,80 de diâmetro externo e 0,56 cm de diâmetro interno) localizado no interior de um tubo de vidro com parede dupla e espelhada (23,00 cm de comprimento, 7,00 cm de diâmetro externo e 4,15 cm de diâmetro interno), tubos e conexões utilizados do tipo TYGON[®] e TEFLON[®], um capilar de cerâmica (10,00 cm de comprimento, 0,20 cm de diâmetro externo e 0,05 cm de diâmetro interno), rolas

de silicone e barquetas de alumina foram utilizadas. Uma bomba do tipo diafragma foi necessária para compressão do ar para sua condução através uma tubulação apropriada até o sistema de piroidrólise. O tubo de quartzo e a serpentina de vidro utilizados foram produzidos no laboratório de hialotécnica da Universidade Federal de Santa Maria.

Para efeito de comparação, as amostras de carbetto de silício foram decompostas em frascos de TFM (teflon modificado) pressurizados aquecidos em forno de micro-ondas (Multiwave, Anton Paar, Áustria). O método de preparo de amostras por fusão também foi avaliado. Este procedimento foi executado utilizando cadinhos de platina e uma mufla (fornos Jung, modelo 913, Blumenau, Brasil) que opera a temperatura máxima de 1300 °C.

As determinações de boro foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Spectro, modelo modelo Ciros CCD, Alemanha) utilizando visão axial, nebulização pneumática utilizando nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*) e câmara de nebulização de duplo passo (tipo *Scott*). O gás utilizado como gás principal, gás auxiliar e gás de nebulização foi o argônio de alta pureza (> 99,998 %, White Martins, São Paulo, Brasil). Na Tabela 1 estão apresentadas as condições utilizadas no ICP OES para determinações de boro.

Tabela 1 – Condições utilizadas para testes iniciais na determinação de Boro utilizando por ICP OES

Parâmetros	
Potência do gerador de rádio frequência (W)	1400
Vazão de argônio:	
Principal (L min ⁻¹)	15
Auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Nebulização (L min ⁻¹)	0,7
Linhas espectrais (nm)	182,641 / 208,959 / 249,773
Nebulizador	Gencone
Câmara de nebulização	Duplo passo

3.2 Sistema de piroidrólise

O sistema de piroidrólise utilizado para o preparo das amostras foi baseado no sistema desenvolvido no trabalho de Dressler e colaboradores.⁷³ O sistema de piroidrólise ilustrado na Figura 5 é composto pelas seguintes partes:

- a) Bomba do tipo diafragma, para geração de ar comprimido utilizado como gás carreador.
- b) Manômetro, para o controle da pressão da linha dos gás.
- c) Frasco de polipropileno, contendo água com resistividade > 18,2 MΩ.cm.
- d) Bomba peristáltica, para o controle da vazão de água introduzida no tubo reator para o processo de piroidrólise.
- e) Fluxômetro, para o controle da vazão de ar, oxigênio ou argônio.
- f) Capilar de cerâmica, para a introdução de ar no interior do tubo reator.
- g) Capilar de cerâmica, para a introdução de água no interior do tubo reator.
- h) Forno tubular bipartido, com aquecimento eletrotérmico como fonte de energia térmica para o tubo reator.
- i) Barqueta de alumina.
- j) Tubo reator, com comprimento de 40 cm, diâmetro externo 1,88 cm e diâmetro interno 1,64 cm. Este tubo possui as extremidades seladas com rolhas de silicone. Em uma das extremidades a rolha utilizada possui pequenos orifícios para introdução de capilares de cerâmica que são utilizados na introdução de água e gases no interior do tubo reator.
- l) Condensador, composto por tubo de vidro em espiral que é resfriado no interior do tubo por água com temperatura próxima a 0 °C. O tubo possui paredes duplas e espelhadas para minimizar a transferência de energia entre a água para resfriamento e a atmosfera.
- m) Controlador de temperatura do forno, sistema para programação de aquecimento do forno.
- n) Frasco de polipropileno, para coletar a solução final.

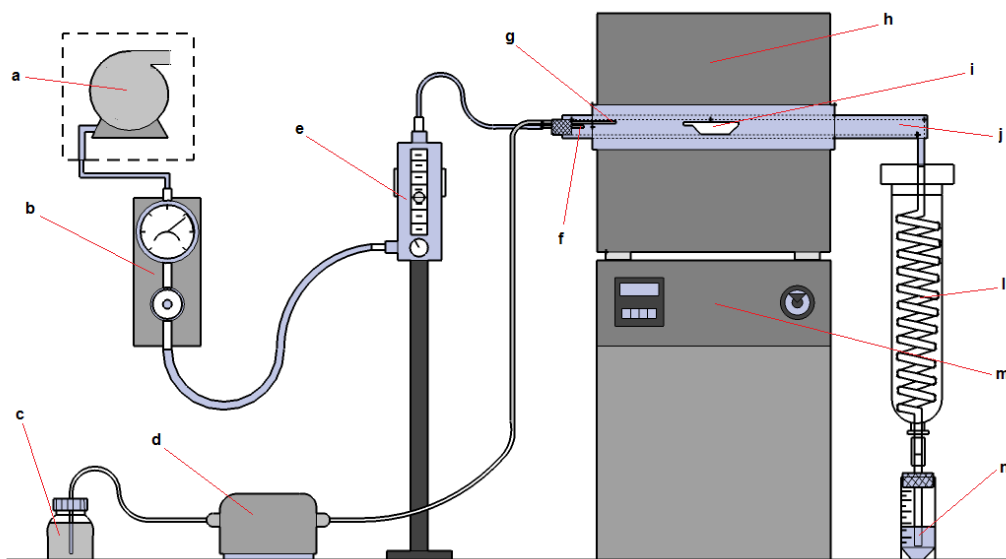


Figura 7 – Representação do sistema de piroidrólise empregado para separação do boro da matriz SiC.

3.3 Reagentes e amostras

A água utilizada para todos os experimentos deste trabalho foi destilada, desionizada e posteriormente purificada por uma resina de troca iônica em um sistema MiliQ (Milipore, Estados Unidos) com resistividade mínima de 18,2 MΩ cm.

Os ácidos fluorídrico e sulfúrico, ambos concentrados, utilizados para os procedimentos de decomposição das amostras de SiC utilizando digestão ácida foram da marca Merck.

O V_2O_5 utilizado como acelerador para piroidrólise foi preparado a partir de NH_4VO_3 (Merck) aquecido em mufla à temperatura de 500 °C, durante 4 horas.

O Na_2CO_3 (pureza mínima 99,9 %, Merck[®]) foi utilizado como fundente para o preparo das amostras pela técnica de fusão.

As soluções de referência para calibração dos espectrômetros foram preparadas a partir de uma solução estoque multielementar SCP33MS com concentração de 10 mg L⁻¹ (PlasmaCal ICP AES & ICP-MS standard, SCP Science, Canadá) em HNO₃ 5%.

As amostras de carbetos de silício analisadas foram doadas pela empresa Saint-Gobain (Saint-Gobain Ceramics, Vinhedo, São Paulo, Brasil). As amostras foram produzidas pela sinterização entre sílica e coque de petróleo em uma granulometria variável.

Para verificação da exatidão foi empregado o material de referência certificado de carbeto de silício (BAM-S003) produzido pelo *Federal Institute for Materials Research and Testing (Alemanha)* em cooperação com o *Committee of Chemists of the GDMB (Alemanha)*.

3.4 Preparo das amostras

Inicialmente, as amostras de carbeto de silício na forma de pó finamente dividido foram secadas em uma estufa a 110 °C por 2 horas e, posteriormente, as mesmas foram rotuladas como SiC I, SiCII, SiC III e SiC IV. Massas de amostras de 50 a 200 mg foram utilizadas para otimização de diferentes parâmetros conforme descrito a seguir.

3.5 Procedimento para determinação de boro em SiC após a utilização da piroidrólise como método preparo de amostras

Após os procedimentos de homogeneização e pesagem as amostras de carbeto de silício foram pesadas (50 – 200 mg) com auxílio de uma espátula metálica em barquetas de alumina. Para a etapa de pesagem, as barquetas foram pesadas e transportadas sob uma placa de *petri*, previamente descontaminada, com o objetivo de evitar possível contaminação na superfície externa da barqueta. Quando utilizado acelerador, este foi adicionado com auxílio de uma espátula sobre a amostra na etapa de pesagem e ambos misturados utilizando uma haste metálica. Para introdução da barqueta no tubo reator do sistema de piroidrólise foi utilizada uma pinça metálica.

Um frasco de polipropileno com volume máximo de 50 mL contendo a solução absorvedora (10 mL) foi acoplado a saída do condensador antes da introdução da amostra no sistema.

No momento da introdução da barqueta, o tubo reator encontrava-se na temperatura a ser utilizada para a piroidrólise e com o fluxo de ar ajustado. A barqueta foi inserida gradativamente no interior do tubo reator. A introdução de água e a contagem do tempo são iniciadas após a barqueta ser colocada na região de maior temperatura no tubo reator (centro do forno).

Com o final do tempo estimado para a piroidrólise, o frasco de polipropileno contendo o analito em solução é desacoplado do sistema de piroidrólise e aferido a volume a 25 mL para posterior determinação de boro utilizando ICP OES.

3.6 Parâmetros avaliados no sistema de piroidrólise

A otimização do sistema de piroidrólise foi realizada pela avaliação dos seguintes parâmetros: massas de amostra e de acelerador, temperatura, de piroidrólise, vazão de ar, vazão de água e tempo.

Os testes foram realizados avaliando-se as concentrações de boro obtidas. Testes iniciais utilizaram condições experimentais otimizadas pelo trabalho de Dressler e colaboradores.⁷³ Partindo destas condições massa de amostras e massa de acelerador foram testados. As condições utilizadas para os testes iniciais estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições utilizadas para otimização do sistema de piroidrólise

Parâmetro	Condição inicial
Temperatura (°C)	1050
Tempo (min)	10
Vazão de ar (mL min ⁻¹)	300
Vazão de água (mL min ⁻¹)	1
Acelerador	sem presença
Tubo reator	Quartzo
Barqueta	Alumina
Solução absorvedora	Água

⁷³ Dressler, et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14** (2003) 334-338.

3.6.1 Avaliação de massa de amostra e utilização de V_2O_5 como acelerador

Para a otimização da massa ideal a ser utilizada nas determinações de boro em SiC, foram realizados testes variando a massa de 50 a 200 mg da amostra SiC-2 sem e com a utilização de acelerador. Para estes testes iniciais foram utilizadas as condições listadas na Tabela 2 para estes testes.

A avaliação de um acelerador para a volatilização de Boro durante a piroidrólise foi realizada utilizando massas de V_2O_5 compreendidas entre 50 e 200 mg. Para a otimização das massas de amostra e acelerador foram realizados testes em triplicata e um branco foi realizado no final de cada replicata.

3.6.1.1 Avaliação de outros aceleradores

Os óxidos WO_3 e SiO_2 foram avaliados como aceleradores para piroidrólise e posterior determinação de boro. Para estes testes massas de acelerador e amostra otimizadas segundo o item 3.6.1 foram utilizadas para os três óxidos.

3.6.2 Avaliação da temperatura

Para avaliar a temperatura ótima para liberação de boro para a fase vapor por piroidrólise foram avaliadas temperaturas compreendidas entre 750 a 1050 °C. Os testes para a otimização da temperatura foram realizados em triplicata para cada temperatura estudada.

3.6.3 Avaliação da vazão de ar e água

Para avaliar a influência da vazão de ar na separação de boro utilizando a piroidrólise foram realizados testes utilizando vazões de ar compreendidas entre 0,1 e 1,0 $mL\ min^{-1}$. Os testes foram realizados em triplicata e as condições utilizadas foram as otimizadas anteriormente. A influência da vazão de água foi avaliada utilizando vazões entre 0,1 a 1,5 $mL\ min^{-1}$.

3.6.4 Avaliação do tempo

Foi avaliado o tempo necessário para a retenção da massa de Boro contida em amostra pela solução absorvedora utilizando testes onde a solução absorvedora recolheu a solução resultante da piroidrólise por diferentes tempos. Foram realizados testes de 5 a 20 minutos. As condições otimizadas anteriormente foram utilizadas.

3.7 Avaliação da temperatura no interior do tubo reator

Para avaliar a temperatura no interior do tubo reator de quartzo foram realizados testes utilizando um termopar do tipo K para medir a temperatura ao longo do tubo de quartzo. As medidas de temperatura foram feitas a partir da extremidade onde é realizada a introdução de ar e água (0 cm) até a região central do tubo de quartzo (aproximadamente 16 cm). As medições foram realizadas a cada centímetro utilizando vazões de água entre 0,1 e 1,5 mL min⁻¹ e vazões de ar entre 0,3 e 0,9 L min⁻¹. Para estes testes primeiramente foi avaliada a influência da vazão de ar.

3.8 Preparo das amostras utilizando o método de fusão

Para comparar os resultados obtidos com piroidrólise amostras de SiC foram submetidas a fusão alcalina. Para este procedimento utilizaram-se 0,3 g da amostra de SiC (amostra 2) e 3,0 g de Na₂CO₃ como fundente. Utilizando cadinhos de platina a fusão foi feita em mufla a 900 °C durante 1,5 hora. O procedimento de fusão foi realizado em triplicata acompanhado de 1 branco analítico. Os extratos foram solubilizados com água destilada para evitar perdas de boro.

3.9 Preparo das amostras utilizando digestão ácida em sistema pressurizado

A digestão das amostras de SiC também foi feita em frascos de TFM pressurizados aquecidos em forno de micro-ondas. Massas de amostra de 100 mg foram transferidas para frascos de TFM e adicionou-se 2 mL de ácido nítrico concentrado, 2 mL de ácido fluorídrico concentrado e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os frascos foram aquecidos no interior da cavidade do forno micro-ondas durante 6 horas a potência, temperatura e pressão máximas de 1400 W, 210 °C e 30 bar, respectivamente.

3.10 Verificação da exatidão do procedimento proposto para a determinação de boro em amostras de SiC

A verificação da exatidão do procedimento de piroidrólise proposto foi realizada com a utilização do CRM BAM S003. As determinações de boro foram realizadas utilizando ICP OES nos extratos obtidos a partir da piroidrólise de 300 mg de amostra. Quando a piroidrólise foi utilizada como método de preparo de amostra do CRM as condições otimizadas foram empregadas para a vaporização do boro da matriz.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A otimização do sistema de piroidrólise foi realizada tendo em vista que não há relato na literatura sobre o preparo de amostras de SiC utilizando este sistema para a posterior determinação de boro. Os métodos de fusão alcalina e digestão ácida foram, também, empregados como métodos de preparo de amostras de SiC para posterior determinação de boro e para comparação com o método proposto. A avaliação das diferentes variáveis foi feita mediante a recuperação de boro durante o processo de piroidrólise. Ao final utilizando-se as condições otimizadas procedeu-se a análise de material de referência certificado de SiC para a verificação da exatidão do procedimento proposto.

4.1 Sistema de piroidrólise

O sistema de piroidrólise utilizado como método de preparo de amostras é tipicamente formado por um sistema de geração e introdução de vapor de água junto a um gás de arraste, uma fonte de aquecimento, um tubo reator, um condensador e um frasco coletor. Desde o estudo da utilização da piroidrólise para a separação de flúor, cloro e bromo por Warf são relatados na literatura muitos trabalhos utilizando diferentes sistemas para piroidrólise.^{69,91,92,93} Contudo, a técnica de piroidrólise sofreu poucas modificações e as modificações realizadas no sistema de piroidrólise, Durante o procedimento de piroidrólise a condensação de gotículas sobre a amostra, pode levar a projeção de pequenas massas de amostra e acelerador para fora da barqueta. Além disso, partículas da amostra podem ser carregadas sem passar pelo processo de piroidrólise ocasionando erros no método.

⁶⁹ Whitehead, et al., *Analytical Chemistry*, **57** (1985) 2421-2423.

⁹¹ Elinson, et al., *Journal of Analytical Chemistry of the Ussr*, **39** (1984) 681-686.

⁹² Farzaneh, et al., *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **292** (1978) 293-295.

⁹³ Newman, *Analyst*, **93** (1968) 827-829.

Neste trabalho, a geração de vapor de água foi realizada utilizando um capilar de cerâmica aquecido por convecção no interior do tubo reator. Isto proporcionou uma eficiente formação de vapor de água para o sistema e evitou problemas causados pela condensação da água no interior do tubo reator. A Figura 6 demonstra o sistema para a geração de vapor utilizado para o sistema de piroidrólise. A água ao entrar no capilar de cerâmica se encontra na forma líquida que ao passar através do capilar de cerâmica é levada totalmente para a forma de vapor.

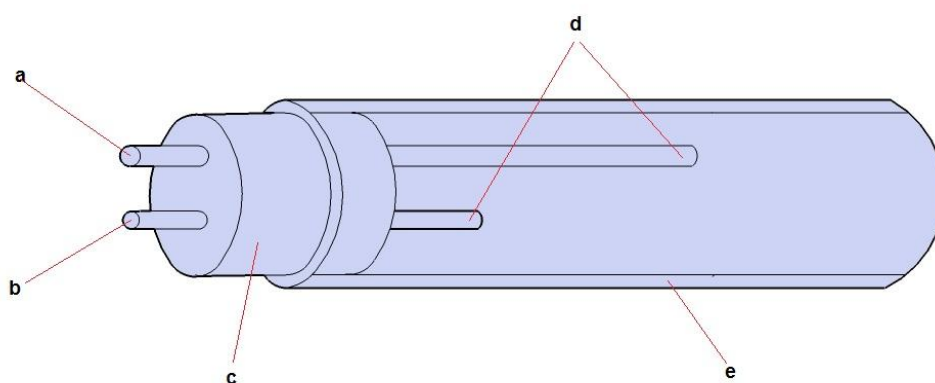


Figura 8 – Sistema de geração de vapor de água empregado. a) entrada de água no tubo reator, b) entrada de ar no tubo reator, c) rolha de silicone, d) capilares de cerâmica.

A utilização de um capilar de cerâmica aquecido para a formação de vapor resultou na redução do processo de condensação de água quando comparado aos sistemas apresentados na literatura.^{94,95} Além disso, a utilização de uma bomba peristáltica possibilitou o controle da vazão da água introduzida no sistema.

O forno empregado para aquecer o reator possui aquecimento não uniforme que possibilitou a barqueta de alumina ser pré-aquecida na extremidade do reator e após, aproximadamente, 1 minuto a barqueta ser levada até o centro do forno onde é máxima a temperatura. Este procedimento foi necessário visto que a variação de temperatura entre a extremidade e o centro do forno é elevada, podendo assim levar

⁹⁴ Caldwell, *Analytical Chemistry*, **38** (1966) 1249-1250.

⁹⁵ Pereira, et al., *Journal of Chromatography A*, **1213** (2008) 249-252.

a fratura da barqueta. A maior vantagem desta etapa foi a de não haver necessidade de resfriamento do sistema que, por sua vez, é uma das etapas mais tediosas para o preparo de amostras utilizando a piroidrólise.

Para verificar a ocorrência de perdas do analito devido este pré-aquecimento o sistema foi avaliado utilizando o material de referência certificado BAM S003.

4.2 Temperatura no interior do tubo reator

A temperatura no interior do tubo com o forno aquecido a 1000 °C, foi verificada com a utilização de um termopar do tipo K. Com isso pode-se verificar que a temperatura do forno não é uniforme, uma vez que as medidas da temperatura no interior do forno demonstraram que a região central do forno (16 cm em relação a extremidade do forno) possui maior temperatura, sendo esta próxima a temperatura informada pelo *Display* do forno. Uma gradiente de temperatura de, aproximadamente, 800 °C entre o centro do forno e a extremidade de introdução de vapor de água no sistema de piroidrólise, foi verificado. A Figura 7 mostra a gradiente de temperatura entre o centro e a extremidade do tubo ao longo do comprimento do forno. Esta figura demonstra que a região onde a barqueta é, inicialmente, introduzida a temperatura pode chegar próximo a 500 °C com o forno indicando uma temperatura de 1000°C.

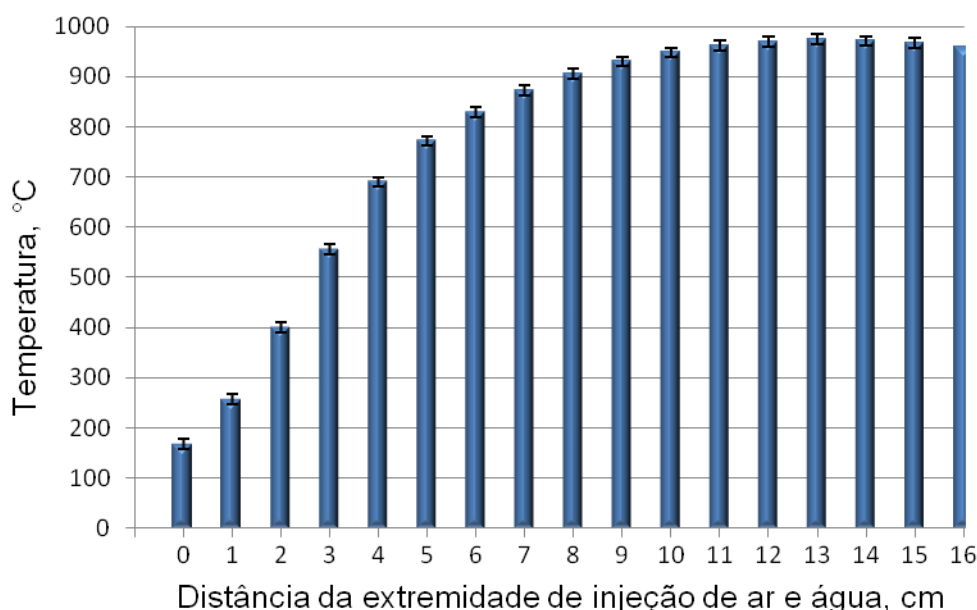


Figura 9 – Gradiente da temperatura (°C) no interior do forno iniciando na extremidade de injeção de água (0 cm) ao longo do comprimento do tubo. A linha de cor preta demonstra a diferença de temperatura entre a temperatura mostrada pelo controlador do forno (1000 °C) e a atmosfera no interior do tubo reator ao longo do comprimento do forno.

A vazão de ar e a vazão de água mostra influência sobre a temperatura na atmosfera do interior do reator. As medidas de temperatura realizadas com diferentes vazões de ar demonstram um decréscimo de temperatura considerável com o aumento da vazão destes.

A Figura 8 apresenta o efeito da vazão de ar e vazão de água sobre a temperatura na atmosfera do interior do tubo na região central do forno. É possível observar que os aumentos da vazão de ar e da vazão de água tornam a atmosfera do tubo reator mais fria e, assim, levando a uma possível diminuição da cinética das reações de piroidrólise.

O estudo da influência da injeção de ar e vapor de água sobre a temperatura no interior do sistema de piroidrólise demonstrou que a vazão de ar possui maior influência no resfriamento do tubo quando comparado a influência da injeção de vapor de água.

Observa-se na Figura 8 que a vazão de água exerce influência menor na diminuição da temperatura do forno quando comparada com a influência da vazão

de ar. A variação da vazão de ar demonstrou uma influência maior já que o aumento de 10 vezes da vazão de ar ($0,1 - 1,0 \text{ L min}^{-1}$) resultou em um decréscimo de $34 \text{ }^\circ\text{C}$ na atmosfera do tubo reator.

Desta forma, há uma necessidade da utilização de vazões de ar menores que $0,6 \text{ L min}^{-1}$ a fim de garantir maiores temperaturas no interior do forno.

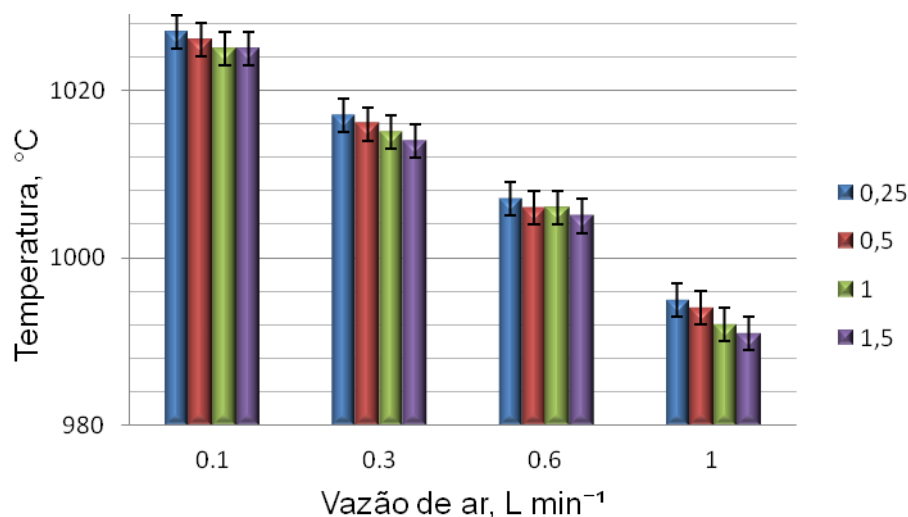


Figura 10 – Influência da vazão de ar sobre a temperatura na região com maior temperatura no interior do tubo reator (13 cm) com a temperatura mensurada pelo forno de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. A vazão de água utilizada é representada pela cor da barra: azul – $0,25 \text{ L min}^{-1}$; vermelho – $0,50 \text{ L min}^{-1}$; verde – $1,00 \text{ L min}^{-1}$; lilás - $1,5 \text{ L min}^{-1}$.

4.3 Otimização do sistema de piroidrólise

A otimização das variáveis do sistema de piroidrólise teve como objetivo a obtenção da melhor condição para volatilização do boro contido em uma determinada massa de amostra de carbetto de silício. Além disso, a otimização buscou uma maior economia de material e de reagentes, bem como o menor tempo para o procedimento. As variáveis testadas na otimização foram realizadas de forma univariada.

4.3.1 Avaliação da temperatura

Para a avaliação da temperatura ideal na volatilização do boro temperaturas entre 750 e 1050 °C foram avaliadas. Temperaturas superiores não foram testadas pela limitação imposta pelo quartzo utilizado como tubo reator. Para tanto massas 200 mg de amostra foram utilizadas. Após a avaliação de diferentes temperaturas verificou-se que uma maior recuperação de boro foi obtida para temperaturas maiores que 950 °C, conforme observado na Figura 9. Contudo, para os experimentos posteriores utilizou-se a temperatura de 1050 °C, já que esta apresentou desvio padrão inferior a 2 %.

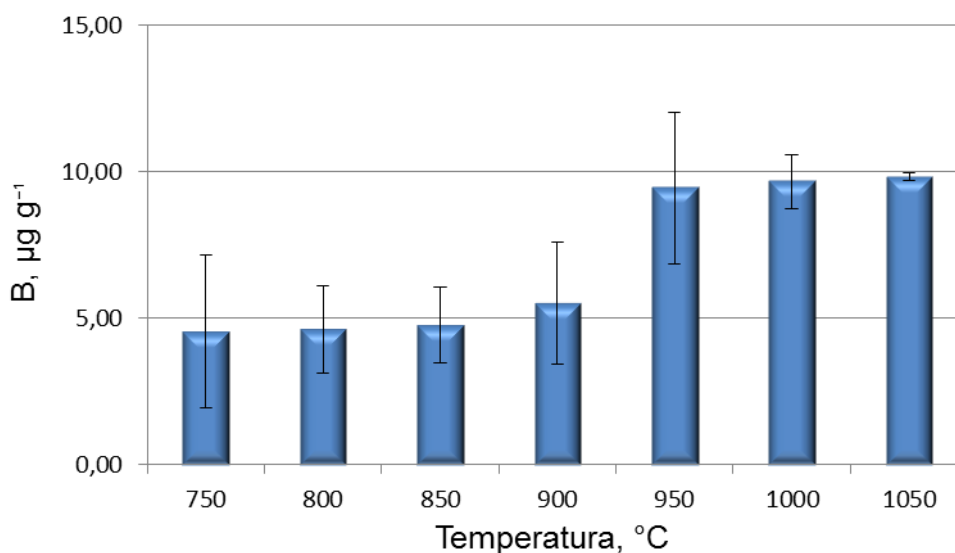
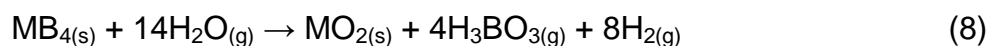


Figura 11 – Volatilização de boro utilizando 200 mg de amostra em diferentes temperaturas (750 a 1050 °C). Condições da piroidrólise: vazão de ar – 0,3 L min⁻¹, vazão de água – 1,0 mL min⁻¹, massa de amostra – 200mg, tempo – 10 minutos. (n=3)

Jeyakumar e colaboradores⁸⁶ utilizaram uma ferramenta computacional para calcular a temperatura para a formação de H₃BO₃ a partir de boretos de actínídeos (U e Pu) representada pela equação (8), onde M representa U ou Pu.



⁸⁶ Jeyakumar, et al., *Talanta*, **76** (2008) 1246-1251.

Segundo este estudo teórico a temperatura mais eficiente para a volatilização de boro na forma de H_3BO_3 , para a reação representada pela equação (8) utilizando piroidrólise, é entre 830 e 930°C.

Contudo, no procedimento de piroidrólise proposto verificou-se a necessidade da utilização de temperaturas superiores a 1000 °C para obtenção de resultados quantitativos e adequados para a volatilização de boro da amostra de SiC. Isso, provavelmente, ocorre devido ao fato do boro nas amostras de SiC estar como impureza no interior do retículo cristalino, desta forma, tendo menor contato com a água quando comparado a forma como o boro está presente no $\text{MB}_{4(s)}$. Assim, justifica-se a necessidade de utilização de temperaturas mais elevadas no procedimento proposto.

4.3.2 Avaliação da vazão de ar

Para a avaliação da influência da vazão de ar durante a piroidrólise foram realizados testes utilizando vazões de ar em uma faixa de 0,1 a 1 L min^{-1} . Os resultados obtidos demonstraram que o aumento da vazão de ar resulta em uma menor recuperação de boro da matriz da amostra. Na Figura 10 observa-se o decréscimo na recuperação de boro com o aumento da vazão de ar. O aumento de 10 vezes (0,1 para 1 L min^{-1}) da vazão de ar reduz pela metade a concentração de boro quando utiliza-se piroidrólise como método de preparo de amostra.

A diminuição da recuperação de boro pelo processo de piroidrólise com o aumento da vazão de ar pode estar diretamente relacionado com a diminuição da temperatura na atmosfera do interior do tubo reator (item 4.2).

Desta forma para os testes posteriores utilizou-se a vazão de ar de 0,3 L min^{-1} , pois permitiu uma maior precisão dos resultados.

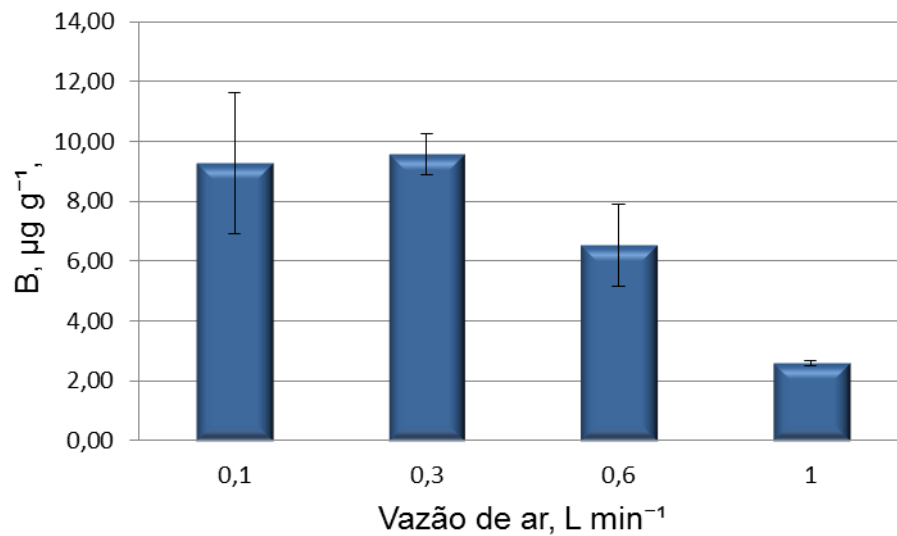


Figura 12 – Avaliação da vazão de ar no processo de piroidrólise utilizando vazões de 0,1 a 1,0 L min⁻¹. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C vazão de água – 1,0 mL min⁻¹, massa de amostra – 200mg, tempo – 10 minutos. (n=3)

4.3.3 Avaliação da vazão de água

A Figura 11 mostra a dependência da vazão de água na separação de boro do SiC. Observa-se que há necessidade da utilização de vazões de água entre 1,5 e 2,0 L min⁻¹ para garantir a maior recuperação de boro. Para a verificação das demais variáveis optou-se pela vazão de 1,5 L min⁻¹ por apresentar melhor precisão nos resultados obtidos para boro. Contudo, o aumento excessivo da vazão de água (2,5 mL min⁻¹) pode levar ao resfriamento do tubo reator tornando menos favorável as reações de piroidrólise..

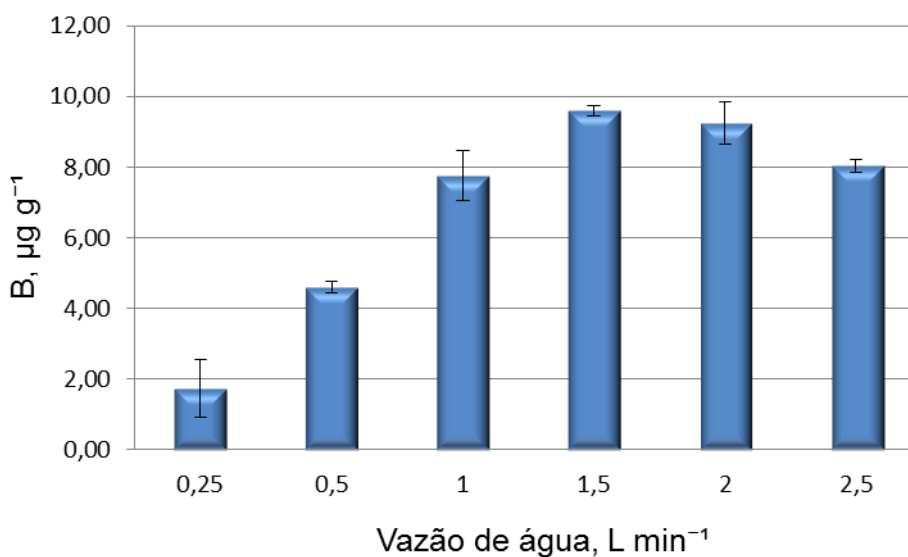


Figura 13 – Avaliação da vazão de água no processo de piroidrólise utilizando vazões de 0,25 a 1,50 mL min⁻¹. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min⁻¹, massa de amostra – 200 mg, tempo – 10 minutos. (n=3)

4.3.4 Avaliação da massa de amostra e a utilização de V₂O₅ como acelerador

Na Figura 12 são apresentados os resultados obtidos na recuperação de boro com diferentes massas de amostra e de V₂O₅ como acelerador. Inicialmente os testes foram realizados sem a presença de V₂O₅ (colunas em branco na Figura 12). Neste contexto, a utilização de 50 mg de amostra não permitiu a recuperação quantitativa de boro. Para 100 mg de amostra observou-se um incremento nos valores de boro, porém inferiores aos obtidos quando presente o V₂O₅. Mesmo comportamento foi verificado quando foram utilizados 200 mg de SiC.

Com o objetivo de incrementar a recuperação de boro e melhorar a precisão dos resultados foram utilizadas massas de V₂O₅ de 50, 100, 200, 400 e 800 mg e massas de amostra de 50, 100 e 200 mg conforme a Figura 12.

O aumento da recuperação de boro da amostra de SiC devido a utilização do acelerador, V₂O₅, pode ser resultado do meio líquido proporcionado pela fusão do V₂O₅ no interior da barqueta contribuindo para aumento da velocidade da reação da volatilização de boro.

Em todos os casos observa-se que há necessidade da utilização de V_2O_5 de forma a garantir uma maior recuperação de boro. Para massas de amostra de 50 mg de SiC observou-se uma menor precisão na recuperação de boro devido a menor quantidade de boro presente.

Desta forma preferiu-se utilizar massas de amostra superiores a 50 mg. Quando utilizada massa de amostra de 100 mg houve necessidade da utilização de pelo menos 200 mg de V_2O_5 . Além disso, massas de 400 mg de V_2O_5 também permitiram recuperações de boro próximas as obtidas com 200 mg de V_2O_5 .

Por sua vez, quando utilizadas massas de 200 mg de SiC as melhores recuperações só foram obtidas quando 200 mg de V_2O_5 foram utilizadas. Neste caso, massas de V_2O_5 superiores a 400 mg não foram apropriadas (recuperações de boro inferiores) provavelmente devido a grande massa de amostra e V_2O_5 no interior da barqueta (maior que 600 mg) e uma maior quantidade de calor necessária para volatilizar o boro durante o tempo de piroidrólise utilizado (10 minutos).

Desta forma para os teste posteriores massas 200 mg de amostra e 200 mg de V_2O_5 foram utilizadas. Nestas condições foram obtidos coeficientes de variação de 7%.

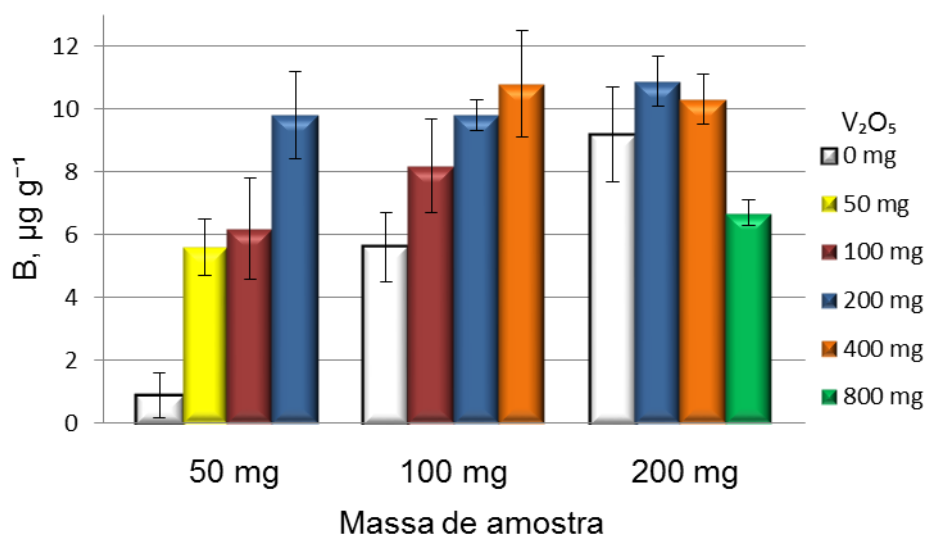


Figura 14 – Comparação entre razões de massa de acelerador e massa de amostra. As massas de amostra estão apresentadas pelas cores das colunas. Colunas azuis – 50 mg; colunas vermelhas - 100 mg; colunas verdes - 200 mg. As massas de V_2O_5 estão representada no eixo inferior acelerador. Condições da

piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min⁻¹, vazão de água: 1,5 mL min⁻¹, tempo – 10 minutos (n=3).

4.3.5 Avaliação do tempo de piroidrólise

A avaliação do tempo do processo de piroidrólise foi realizado utilizando as demais condições otimizadas anteriormente. Para esta avaliação tempos entre 7,5 e 20 minutos foram estudados. A Figura 13 mostra os resultados obtidos para a avaliação do tempo. Pode-se observar que há necessidade da utilização de tempo de pelo menos 15 minutos. Após 15 minutos iniciais de piroidrólise a amostra foi submetida a um novo ciclo de aquecimento e não se observou a presença de boro no extrato. Desta forma, para os testes subsequentes utilizou-se 15 minutos de tempo para piroidrólise.

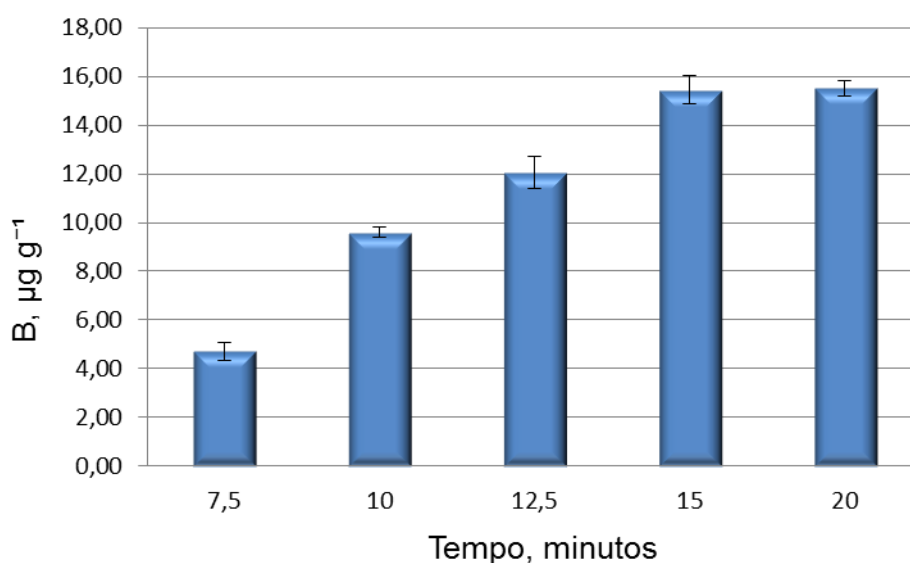


Figura 15 – Avaliação da separação de boro da matriz de SiC utilizando condições otimizadas em diferentes tempos de piroidrólise. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min⁻¹, vazão de água – 1,5 mL min⁻¹, massa de amostra – 200 mg, massa de V₂O₅ – 200 mg. (n=3).

4.3.6 Avaliação de WO_3 e SiO_2 como aceleradores para a volatilização de boro

Os óxidos de tungstênio e silício foram, também, utilizados como aceleradores para a vaporização de boro do SiC. Para a avaliação destes óxidos como aceleradores foram utilizadas 200 mg de amostra e 200 mg de acelerador. A Figura 14 mostra os resultados obtidos utilizando os diferentes aceleradores testados para a recuperação de boro da amostra de carbeto de silício. Os resultados obtidos utilizando SiO_2 como acelerador demonstraram uma recuperação para boro, aproximadamente, 8 vezes menor quando comparada a separação utilizando V_2O_5 como acelerador. A média dos resultados obtidos utilizando WO_3 como acelerador resultou em um valor médio de recuperação de boro semelhante a média dos resultados obtidos utilizando a melhor condição na utilização do V_2O_5 . Contudo, o RSD para o teste utilizando WO_3 como acelerador foi superior a 15% enquanto a utilização de V_2O_5 levaram a obtenção de um coeficiente de variação inferior a 8%. Para os testes subsequentes optou-se em utilizar o V_2O_5 por apresentar resultados mais precisos e minimizar as interferências das linhas de emissão do tungstênio sobre as linhas de emissão do boro, conforme será tratado no item 4.5.

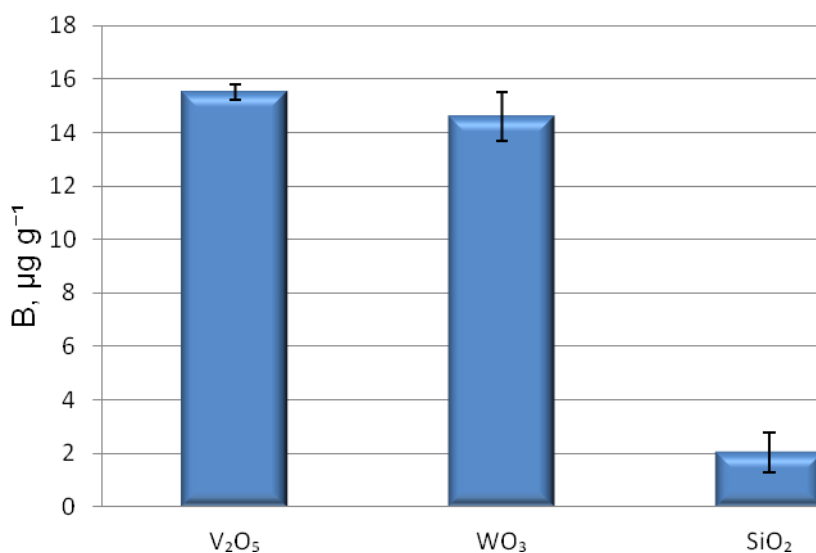


Figura 16 – Comparação dos resultados obtidos utilizando diferentes tipos de aceleradores para 200 mg de amostra e 200 mg de acelerador. Condições da piroidrólise: temperatura – 1050 °C, vazão de ar – 0,3 L min⁻¹, vazão de água – 1,5 mL min⁻¹, massa de amostra – 200mg, massa de V_2O_5 – 200mg, tempo – 15 minutos (n=3).

Na Tabela 3 são apresentadas de forma resumida as condições otimizadas que foram utilizadas para a determinação de boro em amostras de SiC.

Tabela 3 – Tabela demonstrando todos os parâmetros otimizados avaliados e as condições ótimas para a sistema de piroidrólise para a separação de boro da matriz de SiC

Condições ótimas para a separação de boro da matriz de SiC	
Temperatura	1050 °C
Vazão de ar	0,3 L min ⁻¹
Vazão de água	1,5 L min ⁻¹
Massa de amostra	200 mg
Massa de acelerador (V ₂ O ₅)	200 mg
Tempo de piroidrólise	15 min

4.4 Interferências

O método de piroidrólise tem como fundamento a separação do analito da matriz pela formação de espécies voláteis. Apesar da técnica ser utilizada para separar o analito da amostra, a formação de espécies voláteis interferentes oriundas da matriz, mesmo que em pequena quantidade, também, podem ocorrer. Caldwell relata a interferência causado por SO₂, formado durante o processo de piroidrólise na determinação de Cl por espectrofotometria. Neste trabalho, em especial, observou-se a interferência das espécies voláteis de W que serão tratadas no item a seguir.

⁹⁴ Caldwell, *Analytical Chemistry*, **38** (1966) 1249-1250.

4.4.1 Interferências espectrais causadas por tungstênio

Durante a utilização da piroidrólise como método de preparo de amostra para a separação de boro da matriz de SiC, verificou-se a interferência do elemento tungstênio, também presente na amostra, na determinação de boro utilizando ICP OES.

A volatilização de tungstênio ocasionou interferência espectral nas principais linhas de emissão do boro. Na linha de emissão de 249,676 nm observou-se severa interferência espectral promovida pelas linhas de emissão do W. Já para as linhas de emissão em 249,772 nm e 208,889 observaram-se interferências espectrais parciais. Para estas linhas a quantificação foi possível dependendo da concentração de tungstênio em solução. A linha de emissão do boro de 182,639 nm não possui interferência espectral causada por tungstênio e também foi utilizada para determinação de boro. A Figura 15 mostra a interferência causada por tungstênio na principal linha de emissão do boro em 249,676 nm.

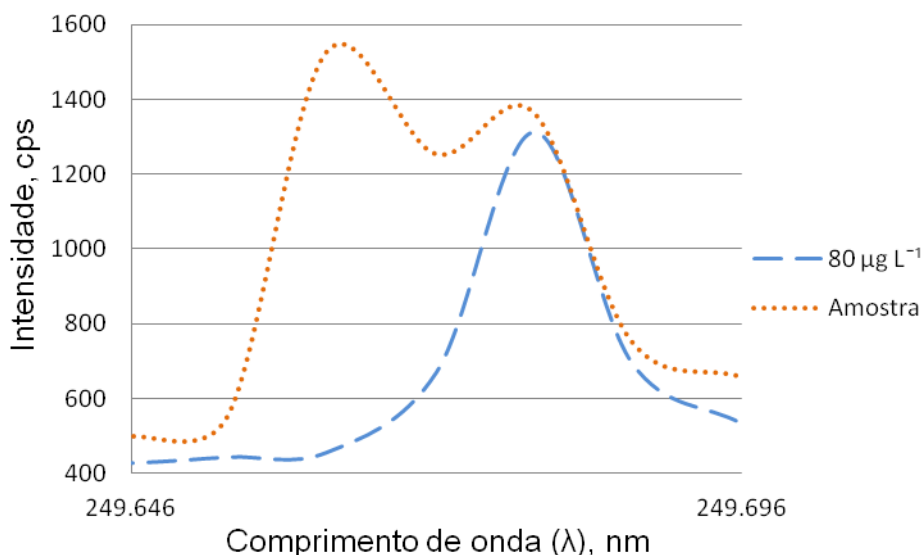
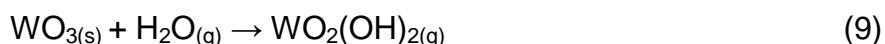


Figura 17 – Faixa espectral de 249,646 a 249,696 nm demonstrando a interferência espectral na linha de emissão de boro em 249,676 nm

A formação de uma espécie volátil de tungstênio formada a partir da reação de trióxido de tungstênio com vapor de água é sugerida pelo trabalho de Newkirk e

Simons.⁹⁶ Os autores realizaram o estudo utilizando a técnica de termogravimetria para observar a volatilização de WO_3 em ambiente com fluxo de vapor de água e com temperaturas de até 1200 °C. Os resultados deste trabalho sugerem a reação representada pela equação (9), onde H_2O é consumida para a formação da espécie volátil.



Para avaliar os efeitos da concentração dos principais elementos volatilizados durante a piroidólise sobre a determinação de boro foram realizadas determinações de boro em soluções sintéticas contendo concentração fixa de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ junto a diferentes concentrações de W e V. Durante estes testes foram feitas soluções contendo entre 0 e 50 mg.L^{-1} de W e V, sendo que os resultados obtidos demonstraram uma grande influência da concentração de W sobre os resultados obtidos para as determinações de boro. A Tabela 4 demonstra os resultados obtidos para avaliação dos efeitos das concentrações de W e V nos resultados para a determinação de boro.

Tabela 4 – Resultados obtidos para a determinação de boro em soluções contendo 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de B e concentrações entre 0 e 50 mg.L^{-1} de W e V.

100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de B + W e/ou V	B 249,677	B 249,772	B 208,889	B 182,639
100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de B	102,62 ± 1,45	102,87 ± 0,99	102,88 ± 1,54	102,42 ± 2,34
50 mg.L^{-1} de V	106,43 ± 1,06	117,85 ± 1,06	115,43 ± 2,87	105,65 ± 3,12
1 mg.L^{-1} de W + 25 mg.L^{-1} de V	93,34 ± 1,61	111,48 ± 0,22	111,66 ± 3,33	103,82 ± 2,76
5 mg.L^{-1} de W + 10 mg.L^{-1} de V	56,96 ± 3,30	124,23 ± 1,42	135,97 ± 2,44	103,22 ± 1,98
10 mg.L^{-1} de W + 5 mg.L^{-1} de V	0,00 ± 0,64	128,49 ± 2,17	154,73 ± 0,97	102,56 ± 2,24
25 mg.L^{-1} de W + 1 mg.L^{-1} de V	0,00 ± 2,44	102,37 ± 1,67	175,16 ± 2,65	103,22 ± 4,24
50 mg.L^{-1} de W	0,00 ± 20,05	72,56 ± 2,16	207,58 ± 6,28	104,72 ± 6,78

Desta forma, todas as determinações de boro foram feitas utilizando as linhas de emissão de 249,772 nm, 208,889 nm e 182,639, sendo que a linha de emissão com menor ou nenhuma influência de W e V é a linha de boro de 182,639 nm.

⁹⁶ Newkirk, et al., *Analytical Chemistry*, **37** (1965) 146-147.

4.4.2 Aspecto das soluções obtidas utilizando V_2O_5

A volatilização do acelerador V_2O_5 durante o processo de piroidrólise foi observado devido ao acúmulo destes na parede do reator e na cor da solução após o processo de piroidrólise, conforme a Figuras 16.

Na Figura 16 observa-se um aumento gradativo da coloração das soluções absorvedoras (10 mL de água) decorrente da volatilização do acelerador.

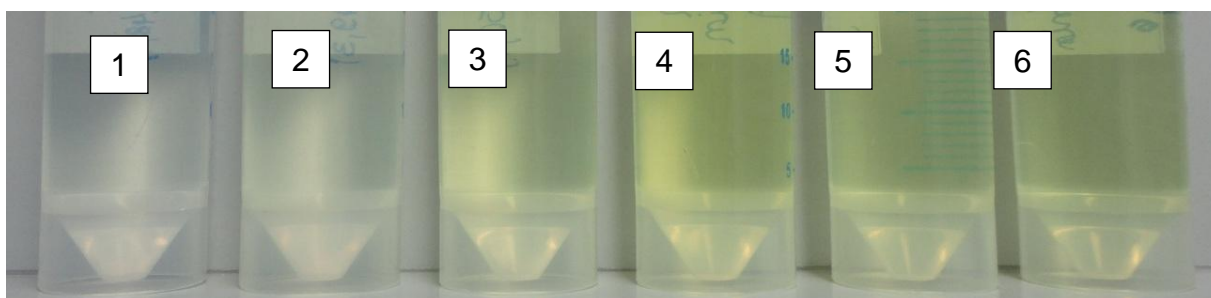
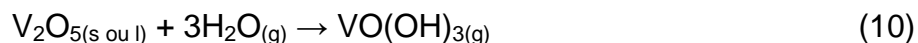


Figura 18 – Frascos de polipropileno contendo as soluções dos testes realizados utilizando diferentes massas de V_2O_5 . Para estes testes foram utilizadas massas de 0 mg (1), 50 mg (2), 100 mg (3), 200 mg (4), 400 mg (5) e 800 mg (6) de V_2O_5 .

A Figura 16 mostra o carreamento de V_2O_5 para a solução absorvedora. Pode-se observar, devido a intensificação das cores das soluções, que o aumento da massa de V_2O_5 utilizada leva a um maior carreamento do vanádio que se encontra em uma forma volátil. A cor amarela resultante da solução absorvedora após a piroidrólise utilizando o V_2O_5 como acelerador pode ser explicada pela formação de $VO(OH)_3$. Yannopoulos⁹⁷ realizou um estudo sobre a termodinâmica do sistema $V_2O_5(s)$ ou $V_2O_5(l) - H_2O(g)$ na faixa de 640 a 900 °C. Este estudo demonstrou a formação de hidróxido de vanádio a partir de V_2O_5 e vapor de água em elevadas temperaturas. A equação (10) demonstra a reação sugerida pelo estudo.



¹¹ Docekal, et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **342** (1992) 113-117.

¹⁴ Watanabe, et al., *Bunseki Kagaku*, **56** (2007) 891-893.

⁸⁰ Broekaert, et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9** (1994) 1063-1070.

⁹⁷ Yannopoulos, *Journal of Physical Chemistry*, **72** (1968) 3293-3296.

Para a verificação da quantidade de V vaporizada procedeu-se a determinação deste elemento por ICP OES. As determinações de V demonstraram que a utilização de massa de 200 de V_2O_5 após o processo de piroidrólise resultaram em concentrações de aproximadamente 15 mg L^{-1} . Nesta concentração não se observou interferências espectrais significativas nas linhas de emissão utilizadas para determinação de boro.

4.5 Utilização do método de digestão ácida e fusão alcalina como métodos de preparo de amostras para determinação de boro em SiC

Os métodos de preparo de amostras utilizados para decomposição de SiC relatados na literatura são fusão alcalina e digestão utilizando sistema fechado com mistura de ácidos.^{11,98} O trabalho proposto por Broekaert⁸⁰ utilizou digestão em sistema fechado com uma mistura de H_2SO_4 , HNO_3 e HF em uma proporção de 1:1:1. O procedimento foi realizado durante 12 horas em uma temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Para as determinações de boro RSDs superiores a 18% e 7,4% foram obtidos na determinação por ICP-MS e ICP OES, respectivamente. Watanabe e colaboradores¹⁴ determinaram boro utilizando ICP OES após fusão alcalina com Na_2CO_3 como método de preparo de amostra. Neste trabalho foram utilizados 500 mg de CRM BAM-S003 e 3 g de fundente. Após a fusão a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, a massa fundida resultante foi solubilizada em água. Com este procedimento os autores obtiveram recuperações superiores a 95% e RSD de 5,6 %.

No presente trabalho, além da piroidrólise, foram utilizados os métodos de preparo de amostras por digestão ácida e o método de fusão para a comparação dos resultados obtidos pela técnica de piroidrólise.

O procedimento utilizado para a digestão ácida das amostras de SiC foi realizado utilizando 2 mL de HF, HNO_3 e H_2SO_4 em frasco de TFM contendo 50 ou 100 mg de amostra. O procedimento de digestão foi realizado em triplicata para cada massa utilizada (50 e 100 mg). A digestão foi realizada em um sistema de decomposição fechado e com aquecimento assistido por micro-ondas. Mesmo após o aquecimento com potência máxima de 1400 W, temperaturas de até $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de irradiação total de 8 horas não se observou a solubilização das amostras.

⁹⁸ Norton, *Analytical Chemistry*, **25** (1953) 1761-1762.

Para o preparo das amostras utilizando a fusão, foram utilizados 3,00 g de Na_2CO_3 como fundente misturados a 300 mg de amostra e aquecidos em mufla a 900°C durante 1,5 hora. Na Figura 17 observa-se que as amostras não foram totalmente decompostas utilizando a técnica de fusão.

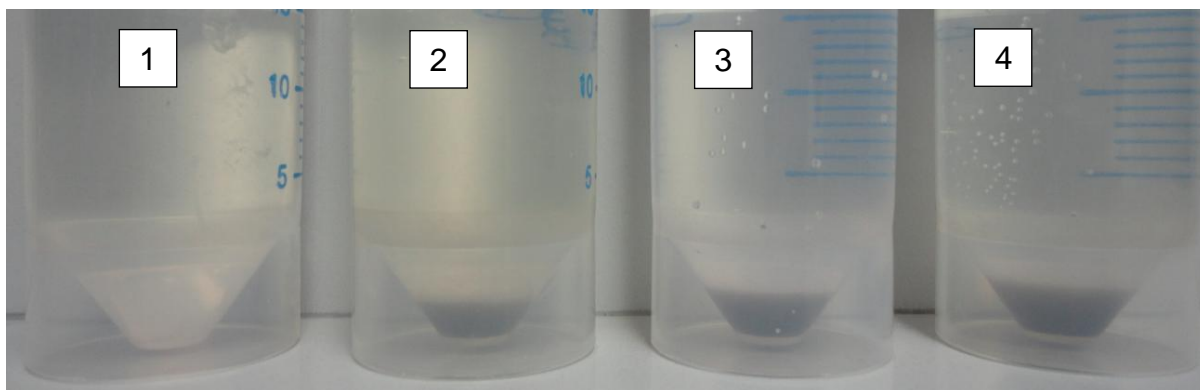


Figura 19 – Soluções resultantes da dissolução da massa fundida de SiC com Na_2CO_3 após 1,5 hora a 900°C . O frasco enumerado 1 é o resultado de uma solução de um branco contendo 3 g de Na_2CO_3 . Os demais frascos enumerados como 2, 3 e 4 são soluções resultantes da fusão de 300 mg de amostra mais 3 g de fundente.

Os extratos obtidos pela técnica de digestão ácida não foram submetidos a etapa de determinação devido a não-decomposição da amostra. Já os extratos obtidos pela técnica de fusão foram submetidos a tal etapa, contudo, devido a diluição excessiva realizada para minimizar os efeitos do excesso de Na em solução a concentrações de boro obtidas foram abaixo do limite de detecção (LOD).

4.6 Resultados obtidos para as determinações de boro por ICP OES utilizando piroidrólise como método de preparo de amostras

Após a otimização do sistema de piroidrólise foram realizadas as determinações de boro utilizando ICP OES onde as linhas de emissão de 249,677 nm, 249,772 nm, 208,889 nm e 182,639 foram monitoradas. Contudo, a quantificação não foi possível utilizando as linhas de emissão de 249,677, devido a interferência espectral causada por tungstênio, como relatado anteriormente. As amostras após o processo de piroidrólise foram acidificadas a 5 % v/v com HNO_3 destilado. Para a determinação dos LOD e LOQ, brancos foram realizados utilizando a técnica de piroidrólise com condições otimizadas durante o trabalho.

Para a determinação dos LOD foram realizadas 10 medidas de um branco que foi feito utilizando 200 mg de acelerador. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a determinação de boro utilizando ICP OES nos diferentes comprimentos de onda após o procedimento de piroidrólise proposto. Os resultados foram obtidos a partir da média dos resultados de três replicatas. Não se observa diferença significativa (ANOVA, intervalo de confiança de 95%) quando comparados as diferentes linhas de emissão. Para a avaliação da exatidão do método proposto utilizou-se o CRM BAM-S003. Os resultados obtidos para boro na análise do CRM, utilizando ICP OES, demonstraram concordância com os valores certificados maior que 96%. Observou-se uma maior concentração de boro para as amostras SiC I e SiC II. Nas amostras SiC III e SiC IV a concentração de boro é inferior ao LD.

Tabela 5 – Resultados obtidos para a determinação de boro em diferentes linhas de emissão do boro após a decomposição de SiC utilizando a piroidrólise.

Amostras	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	249, 772 nm	208, 889 nm	182, 639 nm
SiC I	17,1 \pm 0,3	18,0 \pm 1,0	17,1 \pm 1,4
SiC II	15,5 \pm 0,2	15,1 \pm 0,6	15,5 \pm 1,3
SiC III	< 0,2	< 0,9	< 2,2
SiC IV	< 0,2	< 0,9	< 2,2
BAM S003	61,7 \pm 1,1	62,0 \pm 2,7	60,4 \pm 4,7

CRM BAM S003 = 63 \pm 7 $\mu\text{g g}^{-1}$

O LOD e o LOQ obtido pelo método sugerido foram 2,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 6,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente utilizando a linha de emissão de boro totalmente livre de interferências espectrais (182,639 nm). Cabe-se destacar que há possibilidade de diminuição no limite de detecção quando utilizadas a linha de emissão com interferência parcial de W (249,772 nm e 208,889 nm) conforme se pode observar na Tabela 5. Neste caso, deve-se sempre verificar a influência da concentração de W nos extratos obtidos sob o sinal de B.

Tabela 6 – Limites de detecção e quantificação para cada comprimento de onda utilizado

λ	LOD	LOQ
249,772 nm	0,20 $\mu\text{g g}^{-1}$	0,65 $\mu\text{g g}^{-1}$
208,889 nm	0,90 $\mu\text{g g}^{-1}$	3,00 $\mu\text{g g}^{-1}$
182,639 nm	2,20 $\mu\text{g g}^{-1}$	7,34 $\mu\text{g g}^{-1}$

5 CONCLUSÕES

O sistema de piroidrólise desenvolvido foi adequado para a decomposição de carbetto de silício e subsequente determinação de boro.

O procedimento de decomposição é simples e permite a decomposição de até 200 mg de amostra. Além disso, foi necessário a utilização de somente água destilada como solução absorvedora. Contudo, é necessário salientar que a utilização de V_2O_5 como acelerador é necessária para a separação quantitativa do boro da matriz.

Os estudos realizados durante a otimização do procedimento demonstraram que as variáveis como vazão de água e ar possuem influência na recuperação de boro, já que estas variáveis influenciam diretamente na hidrólise do boro presentes nas amostras.

Deve-se destacar, também, que a metodologia proposta apresenta vantagens em relação aos métodos de preparo de amostras utilizando decomposição ácida e fusão, tais como: rapidez, evitar possíveis perdas de boro pela formação de compostos voláteis, separação de boa parte da matriz e extrato final composto basicamente por água.

O limite de detecção obtido foi de $2,2 \mu\text{g g}^{-1}$ calculado para 200 mg de amostra em 30 mL determinado por ICP OES na linha de emissão de 182,639 nm.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wessel, J. K., Handbook of advanced materials : enabling new designs, Wiley interscience, New Jersey, Estados Unidos (2004) (Capítulo I) 1, (Capítulo II) 65-66, (Capítulo III) 65-68, (Capítulo IV) 89, (Capítulo V) 129, (Capítulo VI) 149, (Capítulo VII) 165, (Capítulo VIII) 217, (Capítulo IX) 271, (Capítulo X) 321, (Capítulo XI) 465.
2. Broekaert, J. A. C., Graule, T., Jenett, H., Tolg, G., Tschopel, P., Analysis of Advanced Ceramics and Their Basic Products, Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, **332** (1989) 825-838.
3. Demichelis, F., Pirri, C. F., Tresso, E., Influence of Doping on the Structural and Optoelectronic Properties of Amorphous and Microcrystalline Silicon-Carbide, Journal of Applied Physics, **72** (1992) 1327-1333.
4. Pilger, C., Leis, F., Tschopel, P., Broekaert, J. A. C., Tolg, G., Analysis of Silicon-Carbide Powders with Icp-MS Subsequent to Sample Dissolution without and with Matrix Removal, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **351** (1995) 110-116.
5. Mann, S., Geilenberg, D., Broekaert, J. A. C., Jansen, M., Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **12** (1997) 975-979.
6. Amberger, M. A., Broekaert, J. A. C., Direct multielement determination of trace elements in boron carbide powders by slurry sampling ETV-ICP-OES, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **25** (2010) 1308-1315.
7. Barth, P., Hassler, J., Kudrik, I., Krivan, V., Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, **62** (2007) 924-932.
8. Becker, J. S., Breuer, U., Westheide, J., Saprykin, A. I., Holzbrecher, H., Nickel, H., Dietze, H. J., Trace and surface analysis of ceramic layers of solid oxide fuel cells by mass spectrometry, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **355** (1996) 626-632.
9. de Mattos, J. C. P., Flores, E. M. D. M., Krivan, V., Trace element analysis of silicon nitride powders by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **23** (2008) 931-937.
10. Florian, K., Hassler, J., Forster, O., Bokova, V., Calibration in solid-sample spectrometry: statistical routine or a complex of problems?, Microchimica Acta, **156** (2006) 89-93.

11. Docekal, B., Broekaert, J. A. C., Graule, T., Tschopel, P., Tolg, G., Determination of Impurities in Silicon-Carbide Powders, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **342** (1992) 113-117.
12. Tanimoto, M., Fukumura, H., Determination of impurities in silicon nitride and silicon carbide by microwave digestion, *Bunseki Kagaku*, **45** (1996) 357-361.
13. Zarcinas, B. A., Cartwright, B., Acid Dissolution of Soils and Rocks for the Determination of Boron by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry, *Analyst*, **112** (1987) 1107-1112.
14. Watanabe, M., Otsuki, S., Suzuki, S., Sodium carbonate fusion/alkaline solution method for the determination of B in SiC by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Bunseki Kagaku*, **56** (2007) 891-893.
15. Merten, D., Broekaert, J. A. C., Brandt, R., Jakubowski, N., Analysis of ZrO₂ powders by microwave assisted digestion at high pressure and ICP atomic spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (1999) 1093-1098.
16. Romero, X., Poussel, E., Mermet, J. M., The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Influence of the operating conditions, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **52** (1997) 495-502.
17. Maestre, S., Mora, J., Todoli, J. L., Studies about the origin of the non-spectroscopic interferences caused by sodium and calcium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Influence of the spray chamber design, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **57** (2002) 1753-1770.
18. Morgan, L., Determination of Boron by Pyrohydrolysis Technique, *Analyst*, **89** (1964) 621-623.
19. Advanced materials by design: new structural materials technologies, Office of Technology Assessment (OTA E-351), **22** (1988) 3526-3527.
20. Hench, L. L., Bioceramics - from Concept to Clinic, *Journal of the American Ceramic Society*, **74** (1991) 1487-1510.
21. Dubok, V. A., Bioceramics - Yesterday, today, tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39** (2000) 381-394.
22. Broekaert, J. A. C., Tolg, G., Advanced Ceramics and Their Basic Products - a Challenge to the Analytical Sciences, *Mikrochimica Acta*, **2** (1990) 173-188.
23. Ziegler, G., Analytical Problems with Ceramic Materials, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **333** (1989) 360-372.
24. Schwartz, M., *Encyclopedia of materials, parts, and finishes*, CRC Press, Boca Raton, Florida, Estados Unidos, 2ª edição (2002) 700-703.

25. Shiryayev, A. A., Griffin, W. L., Stoyanov, E., Moissanite (SiC) from kimberlites: Polytypes, trace elements, inclusions and speculations on origin, *Lithos*, **122** (2011) 152-164.
26. Clayton, D. D., Nittler, L. R., Astrophysics with presolar stardust, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **42** (2004) 39-78.
27. Hoppe, P., Fujiya, W., Zinner, E., Sulfur Molecule Chemistry in Supernova Ejecta Recorded by Silicon Carbide Stardust, *Astrophysical Journal Letters*, **745** (2012) 1-5.
28. Pierson, H. O., Handbook of Refractory Carbides and Nitrides - properties, characteristics, processing and applications, Noyes Publication, New Jersey, Estados Unidos (1996) (Capítulo VII) 121-122.
29. Griffith, Lb, Defect Structure and Polytypism in Silicon Carbide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27** (1966) 257-266.
30. Hartman, J. S., Richardson, M. F., Sherriff, B. L., Winsborrow, B. G., Magic Angle Spinning Nmr-Studies of Silicon-Carbide - Polytypes, Impurities, and Highly Inefficient Spin-Lattice Relaxation, *Journal of the American Chemical Society*, **109** (1987) 6059-6067.
31. Zywietz, A., Karch, K., Bechstedt, F., Influence of polytypism on thermal properties of silicon carbide, *Physical Review B*, **54** (1996) 1791-1798.
32. Peplinski, B., Fitch, A. N., Evans, A., Ibberson, R. M., Töbrens, D. M., Cranswick, L. M. D., Dörfel, I., Emmerling, F., Matschat, R., Structural characterization of a coarsegrained transparent silicon carbide powder by a combination of powder diffraction techniques, *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, **30** (2009) 61-66.
33. Schwier, G., Teusel, I., Lewis, M. H., Characterization of SiC powders and the influence of powder properties on sintering - (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **69** (1997) 1305-1316.
34. Bocker, W., Landfermann, H., Hausner, H., Sintering of Alpha-Silicon Carbide with Additions of Aluminum, *Powder Metallurgy International*, **11** (1979) 83-85.
35. Madar, R., Materials science - Silicon carbide in contention, *Nature*, **430** (2004) 974-975.
36. Opila, E. J., Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** (2003) 1238-1248.
37. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann, Oxford, Inglaterra, 2ª Edição (1998) (Capítulo VI) 139-213.
38. Welz, B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Uhdlingen, Alemanha (2007) (Capítulo IX) 490-492.

39. Wang, Z., Qiu, D., Ni, Z. M., Tao, G. Y., Yang, P. Y., Direct determination of impurities in high purity silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization technique, *Analytica Chimica Acta*, **577** (2006) 288-294.
40. Sheng, S. P., Spencer, M. G., Tang, X., Zhou, P. Z., Wongchotigul, K., Taylor, C., Harris, G. L., An investigation of 3C-SiC photoconductive power switching devices, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **46** (1997) 147-151.
41. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, CENA/USP, Piracicaba, Brasil (2010) (Capítulo V) 141-143.
42. Kohl, F., Jakubowski, N., Brandt, R., Pilger, C., Broekaert, J. A. C., New strategies for trace analyses of ZrO₂, SiC and Al₂O₃ ceramic powders, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **359** (1997) 317-325.
43. Nickel, H., Broekaert, J. A. C., Some topical applications of plasma atomic spectrochemical methods for the analysis of ceramic powders, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **363** (1999) 145-155.
44. Berger, K. C., Truog, E., Boron Determination in Soils and Plants, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **11** (1939) 540-545.
45. Spouncer, L. R., Nable, R. O., Cartwright, B., A Procedure for the Determination of Soluble Boron in Soils Ranging Widely in Boron Concentrations, Sodicity, and Ph, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **23** (1992) 441-453.
46. Gupta, U. C., A Simplified Method for Determining Hot-Water-Soluble Boron in Podzol Soils, *Soil Science*, **103** (1967) 424-428.
47. Smith, F. G., Wiederin, D. R., Houk, R. S., Egan, C. B., Serfass, R. E., Measurement of boron concentration and isotope ratios in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization, *Analytica Chimica Acta*, **248** (1991) 229-234.
48. Krejčová, A., Černohorský, T., The determination of boron in tea and coffee by ICP-AES method, *Food Chemistry*, **82** (2003) 303-308.
49. Hunt, C. D., Meacham, S. L., Aluminum, Boron, Calcium, Copper, Iron, Magnesium, Manganese, Molybdenum, Phosphorus, Potassium, Sodium, and Zinc, *Journal of the American Dietetic Association*, **101** (2001) 1058-1060.
50. Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides, *Analytical Chemistry*, **26** (1954) 342-346.

51. Mikhaleva, E. V., Vasil'ev, V. G., Nosov, A. P., Vladimirova, E. V., Slobodin, B. V., Synthesis of $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{(3+\delta)}$ manganites by pyrohydrolysis of nitrates, *Glass Physics and Chemistry*, **35** (2009) 81-86.
52. Fremy, M. E., Recherches sur les fluorures, *Annales de Chimie et de Physique*, **47** (1856) 5-50 in: Sobolev, B. P., The rare earth trifluorides - Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride cristal, *Biblioteca da Catalunya, Espanha* (2001) 224-224
53. Bock, R. A., *Handbook of Sample Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, International Textbook Co., Londres, Inglaterra (1979) 79-98
54. Chalkley, L., The vapor phase hydrolysis of phenyl chloride and bromide, *Journal of the American Chemical Society*, **51** (1929) 2489-2495.
55. Koch, C. W., Broido, A., Cunningham, B. B., The Vapor Phase Hydrolysis of Rare Earth Halides. I. Heat and Free Energy of the Reaction: $\text{LaCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{LaOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, *Journal of the American Chemical Society*, **74** (1952) 2349-2351.
56. Koch, C. W., Cunningham, B. B., The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides II. Heat and Free Energy of the Reactions: $\text{SmCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SmOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ and $\text{GdCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{GdOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, *Journal of the American Chemical Society*, **75** (1953) 796-797.
57. Koch, C. W., Cunningham, B. B., The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides.1 III. Heat and Free Energy of the Reactions $\text{PrCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{PrOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ and $\text{NdCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{NdOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, *Journal of the American Chemical Society*, **76** (1954) 1471-1474.
58. Koch, C. W., Cunningham, B. B., The Vapor Phase Hydrolysis of the Actinide Halides I. Heat and Free Energy of the Reaction $\text{AmCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{AmOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, *Journal of the American Chemical Society*, **76** (1954) 1470-1471.
59. Weigel, F., Wishnevsky, V., Güldner, R., The vapor phase hydrolysis of PuBr_3 and AmBr_3 : Heats of formation of PuOBr and AmOBr , *Journal of the Less Common Metals*, **84** (1982) 147-155.
60. Weigel, F., Wishnevsky, V., Hauske, H., The vapor phase hydrolysis of PuCl_3 and CmCl_3 : heats of formation of PuOCl and CmOCl , *Journal of the Less Common Metals*, **56** (1977) 113-123.
61. Weigel, F., Wishnevsky, V., Güldner, R., The vapor phase hydrolysis of lanthanide (III) bromides I: Heat and free energy of the reaction $\text{NdBr}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{ag NdOBr}(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$, *Journal of the Less Common Metals*, **75** (1980) 89-98.
62. Weigel, F., Wishnevsky, V., Güldner, R., The vapor phase hydrolysis of lanthanide(III) bromides II: Heat and free energy of the reaction $\text{LnBr}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{LnOBr}(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$ ($\text{Ln} \equiv \text{Pr, Gd}$), *Journal of the Less Common Metals*, **85** (1982) 137-143.

63. Wishnevsky, V., Weigel, F., Eiswirth, M., Schwankner, R., The vapor phase hydrolysis of lanthanide(III) bromides III: Heat and free energy of the reaction $\text{SmBr}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SmOBr}(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$, *Journal of the Less Common Metals*, **91** (1983) 309-315.
64. Wishnevsky, V., Theissig, W., Weigel, F., The vapor phase hydrolysis of lanthanide(III) bromides IV: Heat and free energy of the reaction $\text{PmBr}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PmOBr}(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$, *Journal of the Less Common Metals*, **99** (1984) 321-329.
65. Schnetger, B., Muramatsu, Y., Determination of halogens, with special reference to, iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement, *Analyst*, **121** (1996) 1627-1631.
66. Shinoda, T., Miyamoto, N., Kuromoto, T., Ito, K., Morikawa, H., Okamoto, Y., Fujiwara, T., Hirokawa, T., Pyrohydrolysis Coupled to Ion Chromatography for Sensitive Determination of Iodine in Food-Related Materials, *Analytical Letters*, **45** (2012) 862-871.
67. Itoh, M., Watanabe, K., Hatakeyama, M., Tachibana, M., Determination of ^{36}Cl in biological shield concrete using pyrohydrolysis and liquid scintillation counting, *The Analyst*, **127** (2002) 964-966.
68. Ponikvar, M., Liebman, J. F., Paradoxes and paradigms: Observations on pyrohydrolytic decomposition of fluorine-containing materials and accompanying thermochemistry, *Structural Chemistry*, **17** (2006) 75-78.
69. Whitehead, D., Thomas, J. E., Use of a Nebulizer in Pyrohydrolytic Decomposition of Silicate Materials for Determination of Fluorine and Chlorine, *Analytical Chemistry*, **57** (1985) 2421-2423.
70. Sredovic, I., Rajakovic, L., Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach, *Journal of Hazardous Materials*, **177** (2010) 445-451.
71. Wang, Q., Makishima, A., Nakamura, E., Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **34** (2010) 175-183.
72. Eberle, A. R., Pinto, L. J., Lerner, M. W., Dissolution + Assay of Elemental Boron, *Analytical Chemistry*, **36** (1964) 1282-1285.
73. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14** (2003) 334-338.

74. Taflik, T., Duarte, F. A., Flores, É. L. M., Antes, F. G., Paniz, J. N. G., Flores, É. M. M., Dressler, V. L., Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23** (2012) 488-495.
75. Sawant, R. M., Mahajan, M. A., Shah, D. J., Thakur, U. K., Ramakumar, K. L., Pyrohydrolytic separation technique for fluoride and chloride from radioactive liquid wastes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **287** (2011) 423-426.
76. Anderson, R., Sample pretreatment and separation, *Analytical chemistry by open learning*, Wiley, Londres, Inglaterra (1998) 119-123.
77. Papadopoulou, D. N., Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N., Tsirliganis, N. C., Stratis, J. A., Microwave-assisted versus conventional decomposition procedures applied to a ceramic potsherd standard reference material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **505** (2004) 173-181.
78. Mihaljevi, M., Sebek, O., Lukesová, E., Bouzková, A., Direct determination of boron and zirconium in ceramic materials by flame atomic absorption spectrometry after alkali sintering and fusion, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **371** (2001) 1158-1160.
79. Dean, J. R., *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, Analytical Techniques in the Sciences (AnTS), John Wiley & Sons, New Castle, UK (2005) (Capítulo II) 29-29, (Capítulo IV) 58-60,
80. Broekaert, J. A. C., Brandt, R., Leis, F., Pilger, C., Pollmann, D., Tschopel, P., Tolg, G., Analysis of Aluminum-Oxide and Silicon-Carbide Ceramic Materials by Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9** (1994) 1063-1070.
81. Franek, M., Krivan, V., Multielement characterization of silicon carbide powders by instrumental neutron activation analysis and ICP-atomic emission spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **342** (1992) 118-124.
82. Naka, H., Kurayasu, H., Determination of trace impurities in silicon carbide by ICP-MS, *Bunseki Kagaku*, **45** (1996) 1139-1144.
83. Mckinley, G. J., Wendt, H. F., Determination of Boron in Refractory Borides by Pyrohydrolysis, *Analytical Chemistry*, **37** (1965) 947-950.
84. Williams, J. P., Campbell, E. E., Magliocca, T. S., Determination of Boric Oxide in Glass by Pyrohydrolysis Separation, *Analytical Chemistry*, **31** (1959) 1560-1563.
85. Wiederkehr, V. R., Goward, G. W., Separation of Boron from Alloys and Other Materials by Pyrohydrolysis, *Analytical Chemistry*, **31** (1959) 2102-2103.

86. Jeyakumar, S., Raut, V. V., Ramakumar, K. L., Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis, *Talanta*, **76** (2008) 1246-1251.
87. Boss, C. B., Fredeen, K. J., Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin-Elmer Corporation, Estados Unidos, 2ª Edição (1997) (Capítulo II) 2.1-2.6.
88. Novozamsky, I., Vaneck, R., Houba, V. J. G., Vanderlee, J. J., A New Solvent-Extraction for the Determination of Traces of Boron by Icp-Aes, *Atomic Spectroscopy*, **11** (1990) 83-84.
89. Novozamsky, I., Vaneck, R., Vanderlee, J. J., Houba, V. J. G., Ayaga, G. O., Continuous-Flow Technique for Generation and Separation of Methyl Borate from Iron-Containing Matrices with Subsequent Determination of Boron by Icp-Aes, *Atomic Spectroscopy*, **9** (1988) 97-99.
90. Matschat, R., Hassler, J., Traub, H., Dette, A., Multielement trace determination in SiC powders: assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICPOES and DC arc OES, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **383** (2005) 1060-1074.
91. Elinson, S. V., Evseeva, T. I., Zemlyanukhina, N. A., Keruchenko, T. A., Pavlova, I. V., Chepchugova, T. Y., Tsvetkova, V. T., Determination of Fluorine, Chlorine, and Sulfur in Phosphate-Glass with Simultaneous Release from the Glass by Pyrohydrolysis, *Journal of Analytical Chemistry of the Ussr*, **39** (1984) 681-686.
92. Farzaneh, A., Troll, G., Pyrohydrolysis for Rapid-Determination of Chlorine Traces in Silicate and Non-Silicate Minerals and Rocks, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, **292** (1978) 293-295.
93. Newman, A. C. D., A Simple Apparatus for Separating Fluorine from Aluminosilicates by Pyrohydrolysis, *Analyst*, **93** (1968) 827-831.
94. Caldwell, V. E., Determination of Chloride in Glass by Pyrohydrolysis, *Analytical Chemistry*, **38** (1966) 1249-1250.
95. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A*, **1213** (2008) 249-252.
96. Newkirk, A. E., Simons, E. L., Thermogravimetry of Tungsten Trioxide, *Analytical Chemistry*, **37** (1965) 146-147.

97. Yannopoulos, L. N., Thermodynamics of Vanadium Pentoxide (Solid or Liquid)-Water Vapor System, *Journal of Physical Chemistry*, **72** (1968) 3293-3296.
98. Norton, P. L., New Flux for Determination of Total Carbon in Silicon Carbide, *Analytical Chemistry*, **25** (1953) 1761-1762.